ACENAPHTENON
SEINE DARSTELLUNG UND EINIGE DERIVATE.

▣ ▣ ▣

FERNEWIRKUNGEN
BEI
PHENYLHYDRAZINVERBINDUNGEN.

▣ ▣ ▣

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL VORGELEGT VON

GEORG OSTERTAG
:: AUS BASEL ::

BASEL :: DRUCK VON FRANZ WITTMER :: 1917

ACENAPHTENON
SEINE DARSTELLUNG UND EINIGE DERIVATE.

▣ ▣ ▣

FERNEWIRKUNGEN
BEI
PHENYLHYDRAZINVERBINDUNGEN.

▣ ▣ ▣

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL VORGELEGT VON

GEORG OSTERTAG
:: AUS BASEL ::

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL :: DRUCK VON FRANZ WITTMER :: 1917

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, 12. Jan. 1917.

Prof. Dr. M. Niedermann,
Dekan.

Dem Andenken meiner unvergesslichen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer *Herrn Prof. Dr. H. Rupe* für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die gütige Unterstützung und die erteilten Ratschläge meinen aufrichtigsten bleibenden Dank auszusprechen.

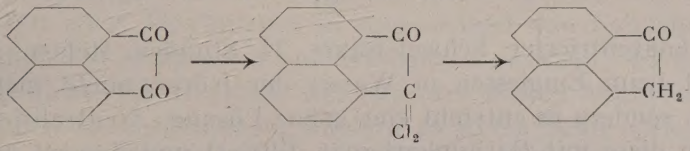
Der Verfasser.

Acenaphtenon,
seine Darstellung und einige Derivate.

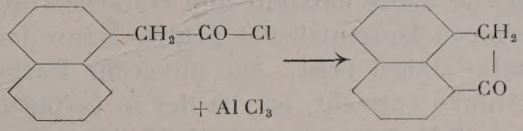
I. Theoretischer Teil.

Seitdem Derivate des Acenaphtens, wie Acenaphtenchinon in der Farbstoffchemie zu Farbstoffen der Indigoreihe geführt haben, ist das Interesse für Acenaphtenon, einen weitern Abkömmling, wach geworden. Wenn bis heute trotzdem noch wenig Versuche mit diesem Körper angestellt worden sind, so lag dies wohl nur in seiner schweren Zugänglichkeit.

Zur *Darstellung von Acenaphtenon* sind zwei Methoden bekannt. Nach der Methode von *Graebe und Jequier*[1]) wird Acenaphtenchinon in das Dichlorid und dieses durch Reduktion in Acenaphtenon übergeführt.



Nach der Methode der *Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen*[2]) erhält man durch Kochen von α-Naphtylessigsäurechlorid mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol Acenaphtenon.

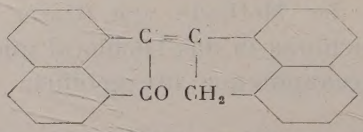


Die erst angegebene Methode wird die gebräuchlichste im Laboratorium sein, da das Acenaphtenchinon ziemlich leicht zugänglich ist. Für meine Versuche wurde mir technisches (ca. 30%) Chinon in liebenswürdiger Weise von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel zur Verfügung gestellt.

[1]) A. 290, 197.
[2]) D.R.P. 230237.

Zur Darstellung des Acenaphtenons reduzierten Graebe und Jequier das Chinon direkt oder führten dasselbe in das Dichlorid über und reduzierten erst dieses mit etwas mehr Erfolg. Die Ausbeuten sind aber sehr gering, so dass Verbesserungen der Methode angebracht waren. Marzell[1]) hat in seinen Arbeiten durch kleine Variationen bessere Resultate erhalten, jedoch schienen mir auch diese noch nicht einwandfrei und ich strebte deshalb einer Darstellungsweise zu, die befriedigen kann.

Durch Zufall erhielt ich Aufschluss über die *Ursache der grünen Lösung* von *Acenaphtenon* in *konzertrierter Schwefelsäure*. Lässt man das von Graebe[2]) durch Kondensation von Acenaphtenon mittelst alkoholischem Kali oder Natron erhaltene Biacenaphtylidenon



in konzentrierter Schwefelsäure 24 Stunden stehen, so fällt beim Eingiessen in Wasser der Körper nicht mehr aus, sondern es entsteht eine grüne Lösung. Neutralisiert man diese mit Bariumkarbonat, filtriert und dampft das Filtrat ein, so scheiden sich dunkelgrüne Kristalle aus. Die Analyse zeigt, dass wir das Bariumsalz der *Monoselfosäure* des *Biacenaphtylidenons* vor uns haben.

Die gleiche Säure entsteht nun einfacher, wenn man Acenaphtenon in konzentrierter Schwefelsäure lange Zeit (3—4 Monate) stehen lässt. Die olivgrüne Färbung, die gleich zu Anfang entsteht, ist die der in geringen Menge entstandenen Sulfosäure, indem erst Kondensation zweier Moleküle Acenaphtenon zum Biacenaphtylidenon eintritt, welch letzteres dann sulfuriert wird.

Die Säure und ihre Salze sind Farbstoffe. Sie ziehen in saurem oder neutralen Bade, auf Wolle, Baumwolle und Seide in rein gelber Farbe auf. Auf chromierter Wolle

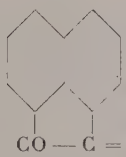
[1]) Inaug.-Diss. Basel 1911.
[2]) A. 290, 199.

entstehen gelbbraune bis braune Töne. Die Färbungen sind seifen- und säureecht.

Von Derivaten des Acenaphtenons sind ausser den von Graebe und Jequier[1]) dargestellten keine bekannt.

Neu ist meine *Nitrosierung des Acenaphtenons*. Diese lässt sich vermittelst Amylnitrit und Salzsäure glatt bewerkstelligen. Es entsteht ein einheitlicher Körper vom F. P. 220°.

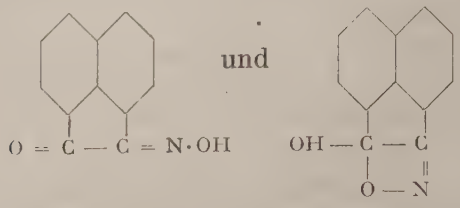
Derselbe Nitrosokörper ist schon früher, wie mir erst nachträglich bekannt geworden ist, dargestellt worden, wenn gleich auf ganz anderem Wege. Ein Verfahren von Kalle und Co, Biebrich am Rhein[2]) befasst sich mit der Einwirkung von Salpetrigsäureester auf Acenaphten in der Hitze, wobei ein stickstoffhaltiges Produkt entsteht, das Oximcharakter zeigt. Arnold Reissig[3]) studierte die Reaktion näher. Es zeigte sich die eigentümliche Tatsache, dass salpetrige Säure in Gegenwart von Alkohol, also in Gestalt eines Alkylnitrites in Anwesenheit von Salzsäure bei höherer Temperatur auf Acenaphten einwirkt. Es gelang nicht, die Reaktion auf eine der beiden Methylengruppen zu beschränken, sondern es treten beide gleichzeitig in Reaktion, indem eine zur Carbonylgruppe oxydiert wird, während die andere eine Oximidogruppe aufnimmt. Das Endprodukt ist somit ein Monoxim des Acenaphtenchinons:



Reissert fand, dass nicht ein einheitlicher Körper, sondern deren zwei entstanden sind. Da für beide dieselben Analysenzahlen gefunden wurden, liegt die Möglichkeit vor, dass zwei Isomere gebildet worden sind. Ob die

[1]) A. 276, 12 ff, A. 290, 197 ff.
[2]) D.R.P. 228698.
[3]) B. 44, 1749.

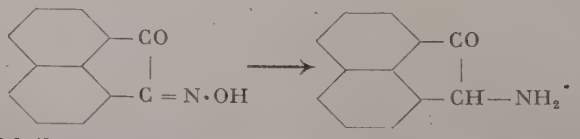
beiden Oxime als stereoisomer oder als strukturisomer im Sinne der Formeln:



aufzufassen sind, wurde nicht weiter untersucht. Durch Kochen in Eisessig lässt sich das Gemisch der Isomere in ein einheitliches Produkt vom F. P. 220° überführen. Dieses hat dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt wie das von mir gefundene Nitrosoacenaphtenon.

Diese Darstellung des Nitrosoacenaphtenons ist nun natürlich die Gegebene. Man braucht nicht erst Acenaphtenchinon und Acenaphtenon herzustellen, vielmehr ist das Oxim direkt aus Acenaphten zu gewinnen.

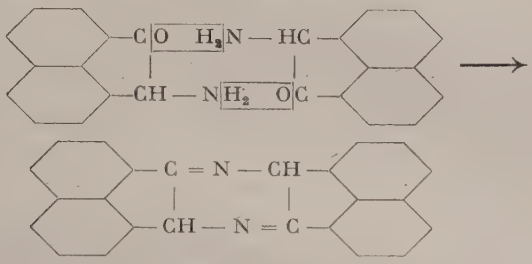
Wie alle *Nitrosoderivate* muss sich auch das des *Acenaphtenons* alkalisch oder sauer *reduzieren* lassen. Meine Versuche alkalischer Reduktion misslangen sämtlich. Lässt man z. B. auf eine amylalkoholische Lösung des Nitrosoacenaphtenons Natriummetall einwirken, so tritt allerdings eine violette Färbung auf, die mit der Zeit in braun überschlägt, doch tritt Verharzung ein und ein kristallisierter Körper kann nicht isoliert werden. Zum Ziele gelangt man einzig durch saure Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure. Auch diese geht nicht glatt von statten, vielmehr sind Vorsichtsmassregeln am Platze, um im gegebenen Moment die Reaktion zu unterbrechen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Reaktion nicht nach der Formel:

1. 

stehen bleibt, sondern dass sehr leicht, schon beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen wahrscheinlich

Kondensation zweier Moleküle unter Wasseraustritt erfolgt nach den Formeln:

2.



Wegen Mangel an Material konnte ich den Körper nicht weiter untersuchen, doch sprechen für seine Anwesenheit seine Unlöslichkeit in Säuren, sowie sein Analogon in der Bildung des Biacenaphtylidenons, wo unter den leichtesten Bedingungen ein ähnlicher Wasseraustritt erfolgt.

Schaltet man aber bei der Reduktion Erwärmung aus, so erhält man den Amidokörper nach Formel 1, wenngleich nur das salzsaure Salz sich bildet, aus welchem die freie Base nicht abgeschieden werden kann, da sofort Kondensation nach Formel 2 eintritt. Nach kurzer Zeit zersetzt sich auch das salzsaure Salz.

II. Experimenteller Teil.

Darstellung von reinem Acenaphtenchinon.

Bei der Oxydation von Acenaphten vermittelst Natriumbichromat zum Chinon entsteht als Hauptprodukt (ca. 50%) durch Aufspaltung Naphtalsäure und deren Anhydrid, deren Entfernung unbedingt erforderlich ist, da kleinste Mengen dieser Säure später immer wieder unangenehm auftreten.

Graebe und Jequier lösen die Säure mit Sode heraus. Ich habe gefunden, dass selbst bei längerem Kochen nicht alle Säure gelöst wird, indem nicht einmal sämtliches Anhydrid aufgespalten wird.

Die Reinigung des Rohproduktes gestaltet sich nun zweckmässig folgendermassen. Das trockene Rohchinon, wie es bei der Oxydation entsteht, wird in einer Blechtrommel bei ca. 150° in Nitrobenzol gelöst. Dazu wird unter Rühren eine heisse Natriumbisulfitlösung (etwa 2 Mol) gegeben und bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur gerührt. Die ausgeschiedene Naphtalsäure wird abgesaugt und das Filtrat im Scheidetrichter getrennt. Die Bisulfitlösung wird zur Entfernung von Resten von Nitrobenzol mit kleinen Mengen von Aether ausgeschüttelt. Dann wird auf eine Lösung von 1% mit Wasser verdünnt, diese zum Sieden erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure das Chinon gefällt. Dieses ist noch nicht genügend rein und muss noch zwei Mal aus Bisulfit umgelöst werden, wobei die Lösung jeweilen in obiger Weise zu verdünnen ist. Verluste sind keine zu befürchten, da das Chinon in Wasser absolut unlöslich ist.

Nur auf genannte Weise gelingt es, ein ganz reines Chinon und die nachfolgenden Resultate zu erhalten.

Chlorierung des Acenaphtenchinons.

Die Chlorierung mit Phosphorplutachlorid wurde bisher in Toluol ausgeführt. Je höher bei diesen Körpern mit der Temperatur gegangen wird, desto eher tritt Verharzung und damit Beeinträchtigung der Ausbeute ein. Ich fand, dass ein Gemisch gleicher Teile Toluol und Benzol zum Erhalt der Chlorierungstemperatur genügt, wobei man auf dem Wasserbad arbeiten kann.

40 gr Chinon werden in 60 gr Benzol und 60 gr Toluol eingerührt, 50 gr Phosphorpentachlorid zugesetzt und die Mischung auf dem Wasserbad zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei das Chinon in Lösung geht. Die

heisse Lösung wird filtriert und in Eiswasser eingerührt; dabei scheidet sich der grösste Teil des Dichlorides aus. Dieser wird abgesaugt; das Filtrat wird im Scheidetrichter getrennt, die Benzol-Toluollösung mehrmals mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel zum grössten Teil abdestilliert und so aus der Mutterlauge der Rest des Dichlorids gewonnen. Beide Kristallisationen werden zur Entfernung von etwa nicht angegriffenem Chinon mit verdünnter Bisulfitlösung ausgekocht und mit heissem Wasser und etwas Alkohol und Aether gewaschen. Das Dichlorid stellt so fast weisse harte Kristalle dar. Ausbeute 43—47 gr entsprechend 96% der Theorie.

Reduktion des Dichlorids.

Die Reduktion des Dichlorids ist bis jetzt die mangelhafteste Operation bei der Gewinnung des Acenaphtenons gewesen. Die Ausbeuten bei der Graebe'schen Methode sind minim. Rupe und Marzell[1]) suchten durch Mässigung der Reduktion der Harzbildung entgegenzutreten, doch ohne wesentlichen Erfolg. Sie ersetzten das Zink durch Eisen bei gleicher Reduktion in Eisessig. Annehmbare Resultate liefert folgende Methode, das Resultat unzähliger Versuche.

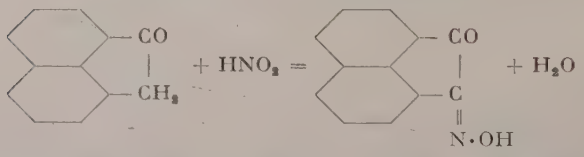
20 gr grobe Eisenfeilspähne, 100 cm Wasser und 10 Tropfen konc. Salzsäure werden in einem mit Rührwerk versehenen Kolben zum beginnenden Sieden erhitzt. Ohne weiteres Erhitzen gibt man nun in kleinen Portionen eine Paste von 20 gr Dichlorid (mehr soll für eine einmalige Reduktion nicht verwendet werden) in 160 gr Eisessig hinzu. Das Gemisch erwärmt sich von selbst weiter. Die Beendigung der Reaktion kann am Sinken der Temperatur erkannt werden. Die noch heisse Lösung wird von den Eisenspähnen abgesaugt und in Wasser gegossen, wobei das Acenaphtenon in gelblichweissen Flocken ausfällt.

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1911.

Die Reinigung vermittelst Wasserdampf und Umkristallisieren, wie sie von Graebe angegeben wird, bedingt Zeitverlust und schlechte Ausbeuten. Im Liter Wasser gehen etwa 2 gr Acenaphtenon über, die erst noch ausgesalzt werden müssen. Mein Versuch mit überhitztem Wasserdampf (bis 130°) scheiterte wegen Zersetzung des Produktes.

Bequem erfolgt die Reinigung durch Destillation im Vaccuum, wobei das Acenaphtenon unzersetzt übergeht. Das scharf getrocknete Rohprodukt wird in einem Destillationskölbchen mit weiter Vorlage im Oelbad unter vermindertem Druck destilliert. Siedepunkt bei 12 mm Druck 176—178°. In der Vorlage erstarrt eine fast weisse Kristallmasse. Ausbeute im günstigsten Falle 12 gr entsprechend 82% der Theorie.

Nitrosierung von Acenaphtenon.



5 gr Acenaphtenon werden in einem mit Rührwerk versehenen Kolben in 25 gr Amylalkohol gelöst und auf 0° abgekühlt. Unter Einleiten von einem Strom trockenem Salzsäuregas und Kühlung werden 15 gr Amylnitrit eingetropft. Nach beendeter Reaktion werden die überschüssigen salpetrigsauren Gase durch Kochen der Lösung am Rückflusskühler entfernt, hierauf wird der Amylalkohol durch Wasserdampf abgeblasen, wobei das Nitrosoderivat als gelbrote Masse zurückbleibt. Diese wird in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und aus dem Filtrat das Nitrosoacenaphtenon durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Auf diese Weise gelingt es der gebildeten Soda, harzige Bestandteile in Lösung zu behalten, was beim Fällen mit Säuren nicht der Fall wäre. Aus Eisessig umkristallisiert

erhält man kleine gelbe Nädelchen vom F. P. 220°, leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol.

Analyse: O. 1938 gr Substanz geben O. 5187 gr CO_2 und O. 0658 gr H_2O; O. 2088 gr Substanz geben 13.005 ccm N bei 8° und 138 mm

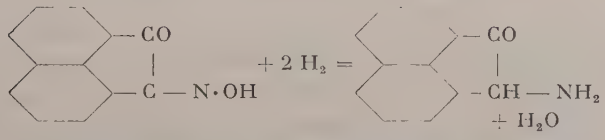
Berechnet für $C_{12}H_7O_2N$

H = 3,58 % C = 73,07 % N = 7,11 %

Gef. H = 3,77 % C = 72,93 % N = 7,27 %

Die neutrale Lösung des Nitrosoacenaphtenons färbt mit Ni, Co, Sn, Ce geheizte Wolle schwach gelb bis braun.

Reduktion des Nitrosoacenaphtenons.



5 gr Nitrosoacenaphtenon, suspendiert in 50 ccm Alkohol werden langsam in eine Lösung von 13 gr Zinnchlorür und 20 gr Salzsäure vom spez. Gewicht 1. 19 eingetragen. (Vorteilhaft ist der Zusatz von etwas metallischem Zinn.) Unter Erwärmung, die gedämpft wird, tritt Lösung und Reduktion ein, wobei sich das Zinndoppelsalz abscheidet. Ist letzteres nicht der Fall, so kann durch Einleiten von Salzsäuregas die Abscheidung erwirkt werden. Das Zinndoppelsalz wird abgesaugt, in wenig Wasser gelöst, sodann wird in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet. Schon beim Stehen der Lösung tritt teilweise die im theoretischen Teil erwähnte Kondensation ein, Erwärmung beschleunigt sie. Darum darf man zum Fällen des Zinns nicht in üblicher Weise erwärmen. Auch lässt sich nach dem Abfiltrieren des Schwefelzinns das salzsaure Amin nicht in der Schale eindampfen, sondern das Wasser muss im Vaccuum, am besten im Wasserstoffstrom, bei möglichst tiefer Temperatur abgedampft werden. Das Produkt kristallisiert dann plötzlich bei genügender Konzentration

aus. Das Rohprodukt, das immer noch kleine Mengen des Kondensationsproduktes enthält, wird in wenig Wasser gelöst, filtriert, worauf unter vorsichtiger Kühlung Salzsäuregas eingeleitet wird, wobei das reine Reduktionsprodukt in weissen Nadeln auskristallisiert, die im Vaccuumexcikator über Chlorcalzium und Natron getrocknet werden. F. P. 170°.

Analyse: 0. 1960 gr Substanz geben 11. 0 ccm N bei 752 mm Druck und 18°; 0. 1530 gr Substanz geben 0. 1004 gr Ag Cl

Berechnet für $C_{12}H_{10}ONCl$:

$N = 6{,}39\%$ $Cl = 16{,}17\%$

Gefunden $N = 6{,}32\%$ $Cl = 16{,}22\%$

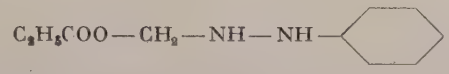
Nach kurzer Zeit zeigen die trocken aufbewahrten Kristalle veränderten Schmelzpunkt, die Analyse ergibt andere Zahlen, sodass es scheint, dass auch so langsame Kondensation eintritt; dafür spricht auch die nun nicht mehr klare Lösung in Wasser.

Mannigfaltige Versuche, aus dem salzsauren Salz die Base abzuscheiden, misslangen. Mit Natronlauge z. B. entsteht eine blauviolette Lösung, mit Natriumsalfit fällt ein weisser Körper aus, der sich aber nachher nicht mehr in Salzsäure löst, also wohl auch den bimolekutaren Körper darstellt.

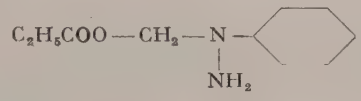
Über Fernewirkungen bei Phenylhydrazinverbindungen.

I. Theoretischer Teil.

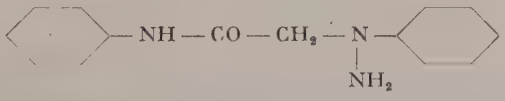
Im Jahre 1895 hat Busch[1]) nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Chloressigsäureäthylester* zwei Hydrazinderivate entstehen, ein symmetrisches Derivat in kleinerer, ein asymmetrisches in grösserer Menge.



und



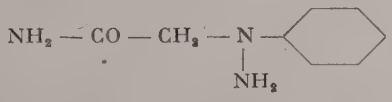
Zufällig fanden *Rupe und Heberlein*[2]), dass bei der Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Chloracetamid* in quantitativer Ausbeute sich nur das asymmetrische Derivat bildet.



In der Folge konnte gezeigt werden, dass alle Verbindungen der Chloressigsäure mit ausgeprägt basischen Resten immer quantitativ das asymmetrische Phenylhydrazid liefern.

Es wurden untersucht:

Phenylhydrazin und Chloracetamid[3]) und gefunden:

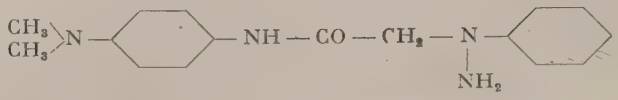


[1]) B. 24,519. B. 28,1230.

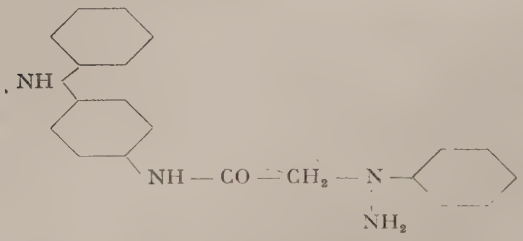
[2]) A. 301,58.

[3]) Rupe, Herberlein und Roesler A. 301,69 C. 99, II, 429.

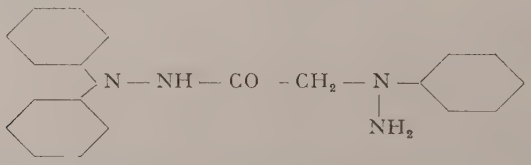
Phenylhydrazin und Dimethylparaphenylendiamin[1]), wobei entstand



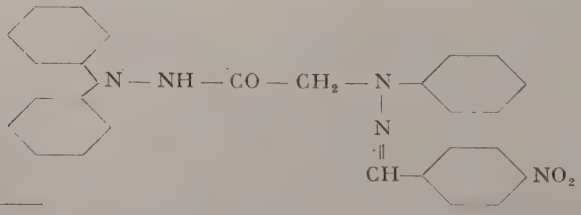
Phenylhydrazin und p-Amidodiphenylamin[2])



Anlehnend an diese Versuche habe ich die Einwirkung von *Phenylhydrazin auf* asymmetrisches *Chloracetyldiphenylhydrazin* vorgenommen und auch in diesem Falle nur asymmetrisches as-Phenylhydrazidoacetyldiphenylhydrazin erhalten:



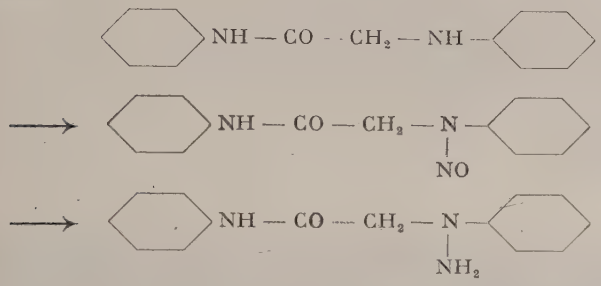
Zum Beweis ihrer Konstitution konnten bei allen diesen asymmetrischen Verbindungen Benzalprodukte dargestellt werden, z. B.:



[1]) Rupe und Vsetêka A. 301,75.

[2]) Rupe und Batik. Inaug.-Diss. Basel 1904.

Ebenso gelang die indirekte Herstellung der Hydrazide nach der Methode von E. Fischer[1]), wonach erst der Essigsäureabkömmling mit Anilin kondensiert, dieser neue Körper nitrosiert und dieser wiederum reduziert wurde, z. B.:



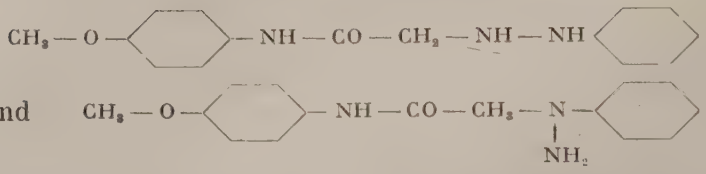
Die auf diese Weise erhaltenen Hydrazide stimmen in ihren Eigenschaften mit den der direkten Kondensationen überein.

In spätern Untersuchungen zeigte sich aufs genaueste, dass je negativer der mit der Carboxylgruppe verbundene Rest ist, umsomehr symmetrisches Hydrazid entsteht. Chloressigsäureäthylester selbst gibt noch etwas symmetrisches Produkt, doch ist durch den Einfluss der elekropositiven C_2H_5 Gruppe der negative Charakter herabgedrückt worden, dass vorwiegend asymmetrischer Körper sich bildet.

Besonders interressant ist die Entdeckung von Busch[2]), dass eine Lösung von *chloressigsaurem Kalium* mit *Phenylhydrazin* nur die asymmetrische Form liefert. (Mit freier Chloressigsäure kann nicht gearbeitet werden, da dann andere Reaktionen eintreten.) Das Kaliumsalz ist als Salz einer starken Säure in wässeriger Lösung stark dissoziiert, so dass das K-Jon hier die Bildung des asymmetrischen Körpers begünstigt. Die Chloressigsäure verhält sich also in Form ihrer Alkalisalze wie Chloracetamid, Chloracetanilid etc.

[1]) A. 190,162.
[2]) B. 36,3882.

Eine spätere Untersuchung von *Rupe* und *Hassler*[1]) ergab, dass bei der Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Chloressigsäure* mit *p-Amidophenol*, resp. dessen *Methyläther* als Rest ein Gemenge beider Hydrazide entsteht und zwar 15% symmetrische und 85% asymmetrische Form:



Man hat es hier offenbar mit einer höchst eigenartigen „*Fernewirkung*" zu tun. Darnach sind drei Fälle bei diesen Reaktionen möglich:

1. *Mit ausgesprochen basischen Gruppen verbunden liefert die Chloressigsäure asymmetrische Phenylhydrazide.*

2. *Mit ausgesprochen sauren Gruppen ausschliesslich symmetrische Formen.*

3. *Wenn aber die mit der Chloressigsäure verbundene Gruppe mehr oder weniger amphoteren Charakter hat, so entstehen beide Formen und zwar richten sich die Mengen nach der grössern oder kleinern Basizität der Gruppe.*

Ein sehr brauchbares Material für diese Untersuchungen gaben die Arbeiten von *Rupe und Pentmann*[2]) über die *Verbindungen* der *Phenylbromessigsäure* mit *Phenylhydrazin*. Währenddem Chloressigsäureäthylester mit Phenylhydrazin noch vorwiegend asymmetrische Form liefert, gibt der *Aethyl- und der Menthylesser* der Phenylbromessigsäure nur symmetrischen Körper. Man sieht, dass die Einführung einer Phenylgruppe in das CH_3 der Essigsäure diese letztere so beeinflusst, als ob an der Carboxylgruppe ein durchaus negativer Rest stünde. Um so auffallender ist dann das Verhalten des *Harnstoffde-*

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1905.
[2]) Inaug.-Diss. Basel 1914.

rivates der Phenylbromessigsäure, welches nur asymmetrisches Hydrazid entstehen lässt, während *Frerichs und Beckurts*[1]) bei ihren Versuchen über *Chloracetylharnstoff* mit *Phenylhydrazin* neben der asymmetrischen auch die symmetrische Form erhalten haben. Leider machen diese Autoren keine Angaben über die Mengenverhältnisse.

Eine vollkommene Bestätigung der bisher beschriebenen Gesetzmässigkeit brachten meine Untersuchungen über die Einwirkung von *Phenylhydrazin auf Chloressigsäure mit Resten der drei Nitraniline und der drei Amidobenzoesäuren, resp. deren Estern.*

Das Chloracetylderivat des *ortho-Nitranilins* gab quantitativ die symmetrische Form, das entsprechende Derivat des *meta-Nitranilins* gab nur asymmetrisches Produkt, ohne symmetrisches entstehen zu lassen, während das Derivat des *para-Nitranilins* 1,2% symmetrisches und 98% asymmetrisches Produkt liefert.

Diese Tatsachen stimmen mit dem, was wir bis heute über die Basizität der Nitraniline wissen, vollkommen überein. Aus zwei Versuchen ergab sich bis dahin, dass das m-Nitranilin das am meisten basische, o-Nitranilin das am schwächsten basische Nitranilin ist, während p-Nitranilin die Mitte einhält.

Löst man nämlich gleiche Mengen der drei salzsauren Salze der Nitraniline in der gleichen Menge Wasser, kocht auf und dampft zur Trockne bei 75° ein, so findet man, dass vom

ortho	Nitranilin	63,8%
meta	»	3,4%
para	»	13,1%

in Base und Salzsäure dissoziert sind.

Beim zweiten Versuch werden nach Thiele[2]) in drei Reagenzgläsern die drei Nitraniline in fein gepulverter Form in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese farblosen Lösungen in Wasser gegossen. Das o-

[1]) C. 1899, II, 422.
[2]) A. 347,142.

Nitranilin scheidet sich unter Gelbfärbung grösstenteils aus; das p-Nitranilin bleibt in Lösung, doch wird diese deutlich gelb. Das m-Nitranilin wird nicht gelb, auch färbt sich die Lösung nicht gelb.

Aus beiden Versuchen geht hervor und ist durch meine Untersuchungen bestätigt worden, dass die basischen Eigenschaften der Amidogruppe in den Nitranilinen durch die Nitrogruppe in der ortho-Stellung am stärksten, in der para-Stellung wenig, aber noch sehr deutlich und in der m-Stellung am wenigsten verringert werden.

Bei den *Amidobenzoësäuren* hat sich herausgestellt, dass die Chloracetylderivate der *ortho-* und der *meta-Säure* nur symmetrische Hydrazide geben, während das Derivat der *para-Säure* ein Gemenge von 40% symmetrischem und 60% asymmetrischem Hydrazin gibt.

Man sieht, dass hier ausschliesslich die Entfernung der Aminogruppe von der Carboxylgruppe in Betracht kommt. In der meta-Stellung wird die Amidogruppe noch ebenso stark beeinflusst wie in der ortho-Stellung. Erst in der para-Stellung ist die Entfernung eine so grosse geworden, dass die Bildung der asymmetrischen Form in überwiegender Menge möglich wird.

Die Amidobenzoësäuren bilden also einen interressanten Gegensatz zu den Nitranilinen; einerseits das m-Nitranilin als eine ausgeprägt basische Verbindung im Gegensatz zum stark sauren o-Nitranilin, andererseits die m-Amidobenzoësäure ebenso stark sauer als die o-Amidobenzoësäure.

Ueber die Basizität der Amidobenzoësäuren ist leider in der Literatur nicht viel zu finden. Raikow[1]) fand, dass das Phosphat der o-Säure durch Wasser zerlegt wird, das der m- und der p-Säure aber nicht mehr.

Die Leitfähigkeit der drei Säuren hat Ostwald[2]) bestimmt. Die o-Säure gehört nach ihm zu den schwächsten Säuren, ihre Konstante ist 6 Mal kleiner als die der Ben-

[1]) Beilstein, Erg. Band II 780 ff. Ch. Z. 25,262.

[2]) Zeitschrift für physik. Chemie 3,261.

zoësäure und nimmt von 0. 00066 bis 0. 00096 zu. Etwas grössere Leitfähigkeit hat die p-Säure; ihre Konstante bewegt sich von 0. 00072 bis 0. 00105. Ostwald sagt, dass bei der starken Zunahme, die hier die Konstante erfährt, es schwer sei, den Grenzwert zu schätzen, dem sie zustrebt. Eine weit grössere Konstante besitzt die m-Säure; sie nimmt von 0. 00650 bis 0. 00806 zu. Die m-Amidobenzoësäure ist also eine stärkere Säure als die Benzoësäure und wäre die sauerste der drei Amidobenzoësäuren. Mit diesen Zahlen und ihrer Anwendung auf die Basizität der Säuren ist nicht viel anzufangen. Es scheint mir aber, dass die von mir gefundenen Tatsachen weit eher dem chemischen Verhalten gerecht werden.

Nach meinen Untersuchungen ist diejenige Säure die am meisten basische, in der die Carboxylgruppe am weitesten von der NH_2 Gruppe entfernt steht, also die p-Säure. Nach meiner Theorie sind ortho- und meta-Amidobenzoësäuren ziemlich starke Säuren, weil ihre Chloracetylderivate mit Phenylhydrazin keine asymmetrischen Hydrazide bilden, nach den Leitfähigkeitsmessungen Ostwalds sind dagegen p- und o-Säure gleich schwache Säuren, währenddem die m-Säure sehr stark ist.

Anschliessend an das Bisherige versuchte ich die Einwirkung der CH_2-Gruppe, die zwischen Essigsäure und Rest eingeschoben ist, im Hinblick auf entstehendes Hydrazid zu studieren. Leider konnte kein reines Hydrazid erhalten werden. Es wurde angewendet *Chloracetylbenzylalkohol.* Immerhin sind Methode und Konstanten des Chloracetylbenzylalkohols korrigiert worden.

Interressant war noch das Studium der Frage, wie der Reaktionsverlauf von Chloressigsäurederivaten mit substituiertem Phenylhydrazin mit ungesättigten (negativen) Resten sich herausstellt. Ich benützte 1,2-Nitrophenylhydrazin in der Meinung, dass die negative NO_2 Gruppe etwa einen Einfluss auf die Orientierung des Hydrazins ausüben könnte. Chloracetylderivat war wieder das des 1,4-Nitranilin. Es zeigte sich, dass die genannte

Nitrogruppe keine Wirkung ausübt, indem ausschliesslich asymmetrisches Hydrazid entstand. Es ist somit der Beweis erbracht, dass nur der an der Essigsäure sitzende Rest für die Bildung von symmetrischem oder asymmetrischem Derivat bestimmend ist.

Alle Erfahrungen, wie sie mit den symmetrischen und asymmetrischen Phenylhydrazinverbindungen gemacht worden sind, sind typische Beispiele für das, was man „chemische Fernewirkung" bezeichnen kann. Es darf wohl gesagt werden, dass unsere Wissenschaft, besonders die organische Chemie eine Wissenschaft der „Fernewirkung" ist, wenngleich es sich natürlich um ganz andere Fernewirkung handelt als in der Physik. Man denke an die grosse gegenseitige Beeinflussung der Stellungsisomeren im Benzolkern, an die Wirkung des Phenylrestes in grösserer oder kleinerer Entfernung, die sich besonders auch in optischer Beziehung immer wieder zu erkennen gibt; dann betrachte man die doppelten und dreifachen Bindungen, bei welchen die Entfernungen in Beziehung auf gewisse reaktionsfähige Gruppen von grösster Bedeutung sind.

Klassische Beispiele sind auch: die bekannten Einflüsse des aromatisch gebundenen Halogens durch o- oder p- ständige Nitrogruppen oder die Verhinderung der Oxydation von Methylgruppen im Benzolkern bei gleichzeitig im Kern befindlichen Hydroxylgruppen. Derartige Beispiele könnten noch viele aufgezählt werden.

Um nur noch einen der neuesten Zeit angehörigen Fall hier zu erwähnen, weise ich auf die interressante Arbeit von Montagne[1]) hin, in der gezeigt wird, wie der Ersatz von im Benzolkern gebundenem Halogen in eigentümlicher Weise beeinflusst wird durch die Gruppen $—CO—C_6H_5$ oder durch die Gruppe $—CH(OH)—C_6H_5$.

Eine Erklärung für die bei den Chloressigsäurederivaten gefundene „Fernewirkung" bei der Reaktion auf

[1]) B. 49,2243 (1916).

Phenylhydrazin ist gegenwärtig ebenso schwierig zu geben wie für die andern hier zitierten Fälle. Das Nächstliegende dürfte wohl doch immer sein, dass der mit der Chloressigsäure verbundene basische oder saure Rest die Reaktionsgeschwindigkeit des Halogens verschieden beeinflusst. Nach Analogien, die wir ja in der organischen Chemie sehr häufig finden, würden die sauren Gruppen (ungesättigte Reste) die Reaktionsgeschwindigkeit des Halogens vergrössern und vergrösserter Reaktionsgeschwindigkeit entspräche dann die Bildung des symmetrischen Phenylhydrazinderivates, währenddem die Entstehung des asymmetrischen Phenylhydrazides umgekehrt einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit seine Existenz zu verdanken hätte.

Alle diese Fragen können aber heute noch nicht mit voller Sicherheit beantwortet werden.

II. Experimenteller Teil.

a. Allgemeines.

Die Phenylhydrazinderivate dieser Arbeit sind zum grössten Teil erst nach mehrmaligen Versuchen in gewünschtem Maasse erhalten worden. Nachfolgend einige besondere Winke, die zum Gelingen der Reaktionen unumgänglich befolgt werden müssen.

Es hat sich vor allem gezeigt, dass man nur möglichst reine Praeparate verwenden soll. Die Reaktionen treffen in vielen Fällen nur mit absolut reinen Komponenten ein.

Phenylhydrazin soll selbst frisch destilliert werden. Phenylhydrazin Kahlbaum enthält Spuren von Wasser, die durch fraktionierte Destillation nicht beseitigt werden können, vielmehr ist das Praeparat mit Aether zu verdünnen, mit geglühtem Magnesiumsulfat zu trocknen und erst dann zu rektifizieren. Nur wasserfreies Phenylhydrazin kann verwendet werden.

Zur Einleitung der Kondensation von Chloracetylkörpern mit Phenylhydrazin hat sich eine Spur Kupferbronze oder Kupferchlorür bewährt. Die Kupferbronze geht aber zum Teil durchs Filter und es ist besonders bei Analysensubstanzen auf ihre Entfernung zu achten.

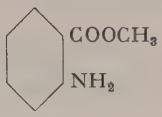
Zu einer möglichst grossen Ausbeute empfiehlt es sich, die obigen Kondensationen unter einer Stickstoffatmosphäre durchzuführen. Die Verharzung kann durch den mangelnden Luftzutritt auf ein Minimum auf diese Weise reduziert werden.

Bei der Darstellung der Chloracetylamidoverbindungen, speziell der Amidobenzoësäuren ist darauf zu achten,

dass diese Derivate einen äusserst beissenden Geruch haben und die Berührung und das Einatmen zu Entzündungen führt.

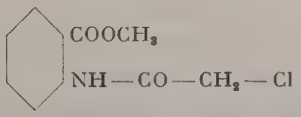
b. Spezielles.

Darstellung von Anthranilsäuremethylester[1]).



Anthranilsäure wird in Methylalkohol gelöst, Salzsäuregas bis zur Sättigung in der Kälte eingeleitet und 2—3 Stunden gekocht. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand unter Kühlung alkalisch gemacht und der Ester mit Aether aufgenommen. Mit geglühtem Magnesiumsulfat wird getrocknet und rektifiziert. Der reine Ester geht bei 11 mm bei 127° über.

Kondensation von Chloracetylchlorid mit Anthranilsäuremethylester.



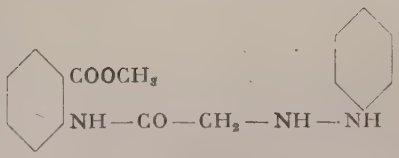
10 gr Ester werden in 30 ccm trockenem Benzol gelöst und 6 gr Pyridin zugegeben. Unter Eiskühlung lässt man dazu eine Lösung von 7.5 gr Chloracetylchlorid in Benzol tropfen. Die Reaktionsmasse wird mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt und von der Benzollösung das Benzol abdestilliert, wobei das Kondensationsprodukt auskristallisiert. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man farblose Nadeln von beissendem Geruch; F. P. 92°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Aether und Wasser. Ausbeute fast quantitativ.

[1]) J. pr. [2] 36,374.

Analyse: 0. 2028 gr Substanz geben 0. 3908 gr CO_2 und 0. 0812 gr H_2O; 0. 1822 gr Substanz geben 10. 13 ccm N bei 732 mm und 16°.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3NCl$.:
$C = 52{,}75\%$ $H = 4{,}39\%$ $N = 6{,}15\%$
Gefunden $C = 52{,}57\%$ $H = 4{,}47\%$ $N = 6{,}21\%$

Kondensation von 1-Chloracetylamido-2-benzoësäuremethylester mit Phenylhydrazin.



10 gr 1-Chloracetylamido-2-benzoësäuremethylester werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, nach Zugabe von etwas Kupferbronze werden 9,6 gr Phenylhydrazin zugegeben, worauf die Mischung auf dem Wasserbad zwei Stunden erhitzt wird. Der Alkohol soll am Schluss abdestilliert sein. Die Masse wird kalt mit wenig Aether versetzt und viel salzsäurehaltigem Wasser längere Zeit tüchtig geschüttelt, am besten auf einer Schüttelmaschine. Die Kristalle werden abgesaugt und mit kleinen Quantitäten Alkohol ausgekocht. Sämtliche Kristallisationen zeigen den F. P. 125° und bilden sich aus feinen farblosen Nadeln, die sich an der Luft verfärben und sich bald zersetzen. Sie sind unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

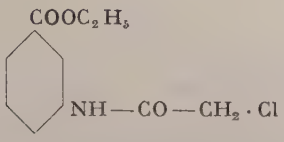
Da das Derivat keine Benzylidenverbindungen gibt, liegt es in der symmetrischen Form vor. Ein Acetylprodukt konnte trotz mannigfaltiger Versuche nicht erhalten werden.

Analyse: 0. 1924 gr Substanz geben 0. 4318 gr CO_2 und 0. 1102 gr H_2O; 0. 1642 gr Substanz geben 23. 05 ccm N bei 740 mm und 23°.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_3N_3$.

C = 61,09% H = 6,31% N = 15,27%
Gef. C = 61,21% H = 6,40% N = 15,32%

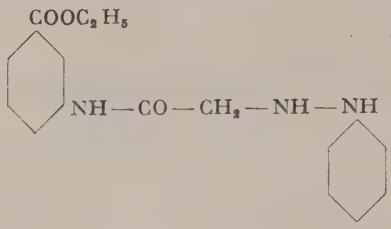
Kondensation von Chloracetylchlorid mit 1,3-Amidobenzoësäureäthylester.



10 gr 1,3-Amidobenzoësäureathylester werden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst und 6 gr Pyridin zugefügt. In diese Lösung lässt man unter Kühlung eine Lösung von 7 gr Chloracetylchlorid in 20 ccm Benzol tropfen. Salzsaures Pyridin scheidet sich als Oel aus. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser, verdünnter Salzsäure und nochmals Wasser gewaschen. Die Benzollösung lässt man verdunsten, wobei der 1-Chloracetylamido-3-benzoësäureäthylester entweder als zähes Oel oder als kristallinische Masse zurückbleibt. In ersterem Falle wird angeimpft oder mit Eiswasser durchgeknetet und das Oel erstarrt ebenfalls. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bildet der Ester feine farblose zu Büscheln vereinigte Nadeln vom F. P. 75—76°. (Achtung vor Berührung mit Schleimhäuten.) Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, unlöslich in Wasser. Ausbeute 12 gr.

Analyse: 0.1860 gr Substanz geben 0.1100 gr AgCl.
Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3NCl$ . . . Cl = 14,7 %
Gefunden . . . . . Cl = 14,62%
0.2700 gr Substanz geben 14.25 ccm Stickstoff bei 746 mm und 22°.
Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3NCl$ . . . N = 5,79%
Gefunden . . . . . N = 5,83%

Kondensation von 1-Chloracetylamido-3-benzoësäure-äthylester mit Phenylhydrazin.



10 gr 1-Chloracetylamidobenzoësäureäthylester werden in 9 gr Phenylhydrazin gelöst und mit etwas Kupferbronze in einer Stickstoffatmosphäre ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Salzsaures Phenylhydrazin scheidet sich aus. Die Reaktionsmasse wird mit salzsäurehaltigem Wasser durchgeknetet, wobei das Kondensationsprodukt als schmierige gelbrote Masse zurückbleibt. Rührt man sie mit wenig Alkohol an, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen wenige Kristalle aus, die auf Thon getrocknet und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert werden. Weisse zu Büscheln vereinigte Nadeln vom F. P. 151°. Unlöslich in Aether, Ligroin, löslich in Alkohol, Chloroform.

Analyse: 0. 2378 gr Substanz geben 0. 5672 gr CO_2 und 0. 1326 gr H_2O; 0. 1992 gr Substanz geben 23. 90 ccm N bei 744 mm und 21°.

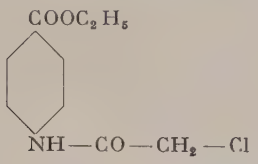
Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N_3$

C = 65,18% H = 6,07% N = 13,42%

Gef. C = 65,05% H = 6,24% N = 13,31%

Da trotz mannigfaltiger Aenderungen der Versuchsbedingungen nur wenig von obigem Körper erhalten werden kann, so musste von der Bildung eines Acetylproduktes abgesehen werden. Eine Benzylidenverbindung konnte nicht dargestellt werden; es liegt somit ein *symmetrischer Phenylhydrazidokörper* vor.

Kondensation von Chloracetylchlorid mit 1,4-Amidobenzoësäureäthylester.



Unter der Schutzmarke „Anästesin" existiert im Handel ein Praeparat, hergestellt von den Höchster Farbwerken, welches reiner 1,4-Amidobenzoësäureäthylester vom F. P. 89° ist. Dieses Praeparat diente zur Kondensation.

Ich löste 20 gr Anästesin und 9 gr Phenylhydrazin in trockenem Aether und tropfte dazu unter Eiskühlung (die Temperatur soll nicht über 5° steigen) eine Lösung von 14 gr Chloracetylchlorid in Aether. Ein gelbliches Oel scheidet sich aus. Der Aether wird abdestilliert und das hinterbleibende Oel mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, worauf es erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man farblose Nadeln vom F. P. 123°, stechend riechend und die Haut ätzend.

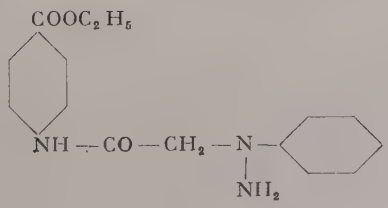
Analyse: 0. 1834 gr Substanz geben 0. 1156 gr Ag Cl; 0. 2186 gr Substanz geben 11. 65 ccm N bei 742 mm 21°.

Berechnet für $C_{11} H_{12} O_3 N Cl$

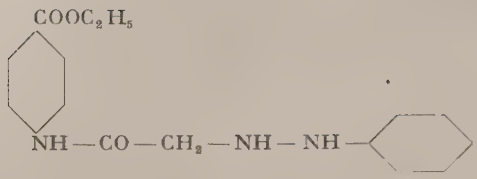
$Cl = 14{,}7\%$ $N = 5{,}79\%$

Gefunden . . . . . $Cl = 14{,}58\%$ $N = 5{,}89\%$

Kondensation von 1-Chloracetylamido-4-benzoësäureäthylester mit Phenylhydrazin.



und



20 gr 1-Chloracetylamido-4-benzoësäureäthylester werden in absolutem Alkohol gelöst, dazu 18 gr Phenylhydrazin und etwas Kupferbronze gegeben und in einer Stickstoffatmosphäre zwei Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Gegen Schluss reguliert man zweckmässig den Stickstoffstrom so, dass die Alkoholdämpfe mitgerissen werden und ein alkoholfreies Produkt erhalten wird. Dieses stellt einen schwach gelb gefärbten Brei dar, welcher mit salzsäurehaltigem Wasser, dem einige Tropfen Aether begegeben sind zur Entfernung der Schmieren, längere Zeit geschüttelt wird. Das salzsaure Phenylhydrazin löst sich und es bleibt ein hellgelber Brei zurück, welcher abgesogen wird. Der Kristallkuchen wird nun zwei Mal mit je 50 ccm und 4 Mal mit je 100 ccm Alkohol ausgekocht. Die letzten Reste lösen sich erst im letzten Alkohol. Die zwei ersten Extraktionen erstarren beim Erkalten zu hellgelben Kristallbreien, die übrigen vier scheiden weisse Nadeln aus. Alle 6 Produkte werden einzeln aus Alkohol umkristallisiert.

Die beiden ersten Fraktionen bilden schwach gelbe Schuppen vom F. P. 124°, die sich an der Luft schnell gelb bis orange färben. Sie geben ein Diacetylderivat, keine Benzylidenverbindungen und sind als das *symmetrische Produkt* anzusprechen. Ausbeute 9,6 gr = 40%.

Analyse: 0. 1996 gr Substanz geben 0. 4762 gr CO_2 und 0. 1082 gr H_2O; 0. 2102 gr Substanz geben 25. 3 ccm Stickstoff bei 738 mm und 16°.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N_3$

C = 65,18% H = 6,07% N = 13,42%

Gef. C = 65,07% H = 6,06% N = 13,55%

Die vier letzten Extraktionen bilden in Alkohol schwer lösliche, seidenglänzende, farblose Nadeln vom F. P. 192°. Sie geben ein Monoacetylderivat und Benzylidenverbindungen und sind demnach das *unsymmetrische Produkt*. Ausbeute 14. 2 gr = 60%.

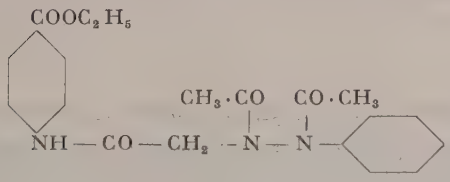
Analyse: 0. 2026 gr Substanz geben 0. 4846 gr $C O_2$ und 0. 1116 gr $H_2 O$; 0. 2337 gr Substanz geben 28. 8 ccm N bei 740 mm Druck und 21°.

Berechnet für $C_{17} H_{19} O_3 N_3$

C = 65,18% H = 6,07% N = 13,42%

Gef. C = 65,23% H = 6,16% N = 13,58%

Acetylierung von symmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-4-benzoësäureäthylester.



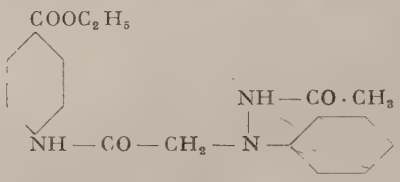
Auf die freie Base in Eisessig lässt man Essigsäureanhydrid einwirken, worauf unter Erwärmung Acetylierung eintritt. Mit Wasser fällt ein gelbes Oel aus, welches nach 12 Stunden erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert feine farblose Nadeln vom F. P. 153°, unlöslich in Wasser und Aether.

Analyse: 0. 1810 gr Substanz geben 17. 45 ccm Stickstoff bei 738 mm Druck und 17°.

Berechnet für $C_{21} H_{23} O_5 N_3$ . . . . N = 10,85%

Gefunden . . . . . N = 10,72%

Acetylierung von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamino-4-benzoësäureäthylester.

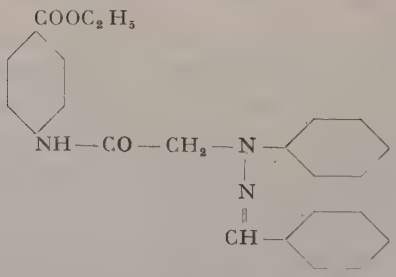


Die freie Base wird in Eisessig gelöst, Essigsäureanhydrid zugegeben, worauf unter Erwärmung Acetylierung erfolgt. Eiswasser fällt einen weissen Kristallbrei, welcher aus Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält so seidenglänzende feine farblose Nadeln vom F. P. 204°, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, Benzol, etwas schwerer löslich als die freie Base in Alkohol.

Analyse: 0. 2094 gr Substanz geben 22. 3 ccm Stickstoff bei 746 mm Druck und 14°.

Berechnet für $C_{19}\ H_{21}\ O_4\ N_3$ . . . . N = 12,11 %
Gefunden . . . . . N = 12,24 %

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-4-benzoësäureäthylester mit Benzaldehyd.



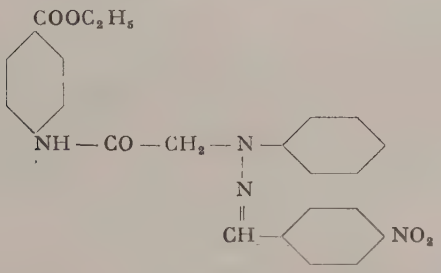
Man kondensiert 10 gr 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-benzoësäureäthylester und 3. 3 gr Benzaldehyd in alkoholischer Lösung durch zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheidet sich die Benzylidenverbindung in schwach gelben feinen Nadeln aus, welche

aus Alkohol umkristallisiert den F. P. 182° zeigen. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzin, Ligroin, löslich in Benzol, Alkohol, Essigsäure.

Analyse: 0. 2116 gr Substanz geben 19. 7 ccm Stickstoff bei 742 mm und 19°.

Berechnet für $C_{24}\ H_{23}\ O_3\ N_3$ . . . . $N = 10{,}47\%$
Gefunden . . . . . $N = 10{,}39\%$

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-benzoësäureäthylester mit 1,4-Nitrobenzaldehyd.

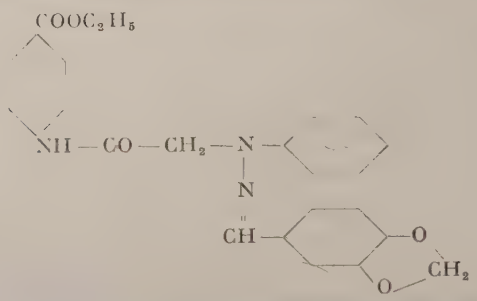


Zu 10 gr asym. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-benzoësäureäthylester in Alkohol gibt man 4. 7 gr 1,4-Nitrobenzaldehyd und erhitzt auf dem Wasserbad eine Stunde zum Sieden. Die rotgelbe Lösung scheidet beim Erkalten die Nitrobenzylidenverbindung in orangefarbigen Nädelchen ab, die aus Alkohol umkristallisiert den F. P. 210° zeigen. Sie sind unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, etwas löslich in Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig.

Analyse: 0. 2040 gr Substanz geben 22. 8 ccm Stickstoff bei 740 mm und 14°.

Berechnet für $C_{24}\ H_{22}\ O_5\ N_4$ . . . . $N = 12{,}56\%$
Gefunden . . . . . $N = 12{,}74\%$

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-4-benzoësäureäthylester mit Piperonal.



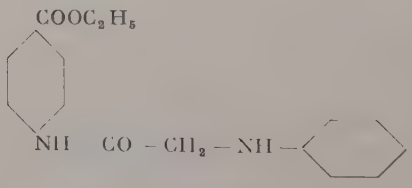
Die Kondensation bewerkstelligt man, indem man alkoholische Lösungen von 10 gr asym. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-benzoësäureäthylester und 4.7 gr Piperonal zusammen auf dem Wasserbad zwei Stunden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt aus. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man kleine farblose zu Gruppen vereinigte Nadeln vom F. P. 160°, unlöslich in Wasser, Aether, Benzin, Ligroin, löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig.

Analyse: 0.2362 gr Substanz geben 21.1 ccm Stickstoff bei 732 mm Druck und 22°.

Berechnet für $C_{26}H_{25}O_4N_3$ . . . . . N = 9,48%
Gefunden . . . . . N = 9,69%

Indirekte Darstellung des asymmetrischen 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-benzoësäureäthylesters.

Kondensation von 1-Chloracetylamido-4-benzoësäureäthylester mit Anilin.



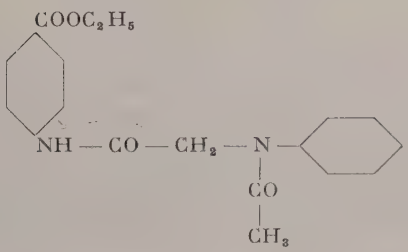
25 gr 1-Chloracetylamido-4-benzoësäureäthylester werden in Alkohol gelöst, 20 gr Anilin zugegeben und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler mit Bunsenventil 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird in angesäuertes Eiswasser gegossen, wobei sich das Kondensationsprodukt als sandiger bräunlicher Körper ausscheidet. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol mehrmals umkristallisiert erhält man feine farblose Nädelchen vom F. P. 163°, die sich an der Luft verfärben. Unlöslich in Wasser, Aether, löslich in Alkohol und Eisessig.

Die Kondensation kann auch ohne Lösungsmittel ausgeführt werden, doch ist die Ausbeute infolge Auftretens von Schmieren geringer.

Analyse: 0. 2078 gr Substanz geben 17. 8 ccm Stickstoff bei 734 mm Druck und 18°.

Berechnet für C_{17} H_{18} O_3 N_2 . . . . N = 9,40%
Gefunden . . . . . N = 9,50%

Acetylierung von 1-Anilidoacetylamido -4-benzoësäureäthylester.



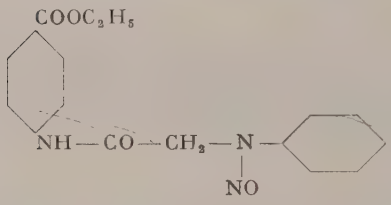
1-Anilidoacetylamido-4-benzoësäureäthylester wird in Eisessig gelöst, Essigsäureanhydrid zugegeben, worauf unter Erwärmung Acetylierung erfolgt. In Wasser gegossen scheidet sich ein Oel ab, welches bald erstarrt. (Sollte letzteres nicht eintreten wollen, so wird nochmals in Alkohol gelöst und in Wasser gegossen.) Aus Alkohol umkristallisiert erhält man farblose Nädelchen vom F. P.

144°, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzin, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid.

Analyse: 0. 2174 gr Substanz geben 16..85 ccm Stickstoff 740 mm Druck und 25°.

Berechnet für C_{19} H_{20} O_4 N_2 . . . . N = 8,24%
Gefunden . . . . . N = 8,37%

Nitrosierung von 1-Anilidoacetylamido -4-benzoësäureäthylester.

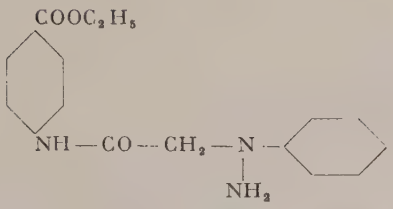


5 gr 1-Anilidoacetylamido-4-benzoësäureäthylester werden in einem Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und Alkohol in der Wärme gelöst; dann wird die Lösung schnell auf 0° abgekühlt, so dass der Anilidokörper sich wieder in feinen Kristallen abscheidet. Zu dieser Suspension lässt man bei 0° eine wässerige Lösung von 7 gr Natriumnitrit tropfen. Es geht alles in Lösung; nach beendeter Nitrosierung wird mit kaltem Wasser versetzt, worauf der Nitrosokörper in Form brauner Flocken ausfällt. Diese werden aus Alkohol umkristallisiert, wodurch man gelbbraune Nadeln vom F. P. 159° erhält, schwer löslich in Aether, Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig.

Analyse: 0. 1970 gr Substanz geben 22. 8 ccm Stickstoff bei 740 mm Druck und 16°.

Berechnet für C_{17} H_{17} O_4 N_3 . . . . N = 12,85%
Gefunden . . . . . N = 13,07%

Reduktion des Nitrosoderivates.

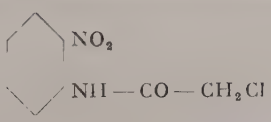


In eine Lösung von 5 gr des Nitrosokörpers in 50 ccm Alkohol und 20 ccm 50%ige Essigsäure gibt man unter Eiskühlung kleine Portionen von in Alkohol aufgeschlemmtem Zinkstaub. Von letzterem soll ein Ueberschuss vorhanden sein. Bald scheidet sich das Reduktionsprodukt aus. Der Kolbeninhalt wird zum Sieden erhitzt, dann wird soviel Alkohol zugefügt, bis das Hydrazin gelöst ist. Der überschüssige Zinkstaub wird abfiltriert, wonach aus dem Filtrat die farblosen Kristalle des asymmetrischen 1-Phenylhydrazidoacetylamido -4- benzoësäureäthylesters auskristallisieren. Aus Alkohol nochmals umkristallisiert erhält man denselben F. P. 192°, welcher früher schon gefunden wurde bei dem direkt dargestellten asymmetrischen Hydrazide.

Analyse: 0. 1856 gr Substanz geben 22. 40 ccm Stickstoff bei 742 mm Druck und 19°.

Berechnet für C_{17} H_{19} O_3 N_3 . . . N = 13,42%
Gefunden . . . . . N = 13,47%

Darstellung des 1-Chloracetylamido-2-nitrobenzols.

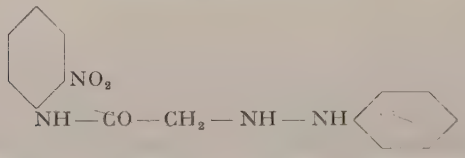


Technisches 1,2-Nitranilin wird aus Ligroin umkristallisiert, eventuell unter Zusatz von Tierkohle oder Kieselgur.

50 gr 1,2-Nitranilin und 300 gr Pyridin werden in trockenem Aether gelöst und dazu wird unter guter Küh-

lung eine ätherische Lösung von 40 gr Chloracetylchlorid eingetropft. Nach Beendigung der Operation wird zwei Stunden stehen gelassen, sodann der Aether abgedampft und der Rückstand, der erstmals ölig ist, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, worauf er erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man lange gelbe Nadeln vom F. P. 92°. Die Ausbeute beträgt ca. 60%, da ziemlich viel ölige Bestandteile in der alkoholischen Mutterlauge zurückbleiben.

Kondensation von 1-Chloracetylamido-2-nitrobenzol mit Phenylhydrazin.



Zum Hydrazid gelangt man, indem man 5 gr 1-Chloracetylamido-2-nitrobenzol in wenig absolutem Alkohol löst, etwas Kupferbronze und 5 gr Phenylhydrazin zugibt und das Gemisch im Erlenmeyerkolben in einer Stickstoffatmosphäre auf dem Wasserbad zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach der ersten Stunde scheiden sich die ersten Schuppen von salzsaurem Phenylhydrazin aus. Nach beendigter Reaktion wird der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt, mit etwas Salzsäure angesäuert und 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Vorteilhaft ist es, einige Kubikcentimeter Aether beizufügen, welche die harzigen Bestandteile aufnehmen. Die gelbe Kristallmasse wird aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nädelchen vom F. P. 116°, schwer löslich in Aether, Ligroin, leicht in Alkohol. Engt man die Mutterlauge fraktionsweise ein, so zeigen alle Kristallisationen den gleichen Schmelzpunkt. Es ist somit nur *ein* Körper entstanden und da er keine Benzylidenverbindungen gibt, stellt er den symmetrischen Phenylhydrazidokörper dar.

Analyse: 0. 2390 gr Substanz geben 0. 5170 gr CO_2 und 0. 1068 gr H_2O; 0. 1876 gr Substanz geben 37. 7 ccm Stickstoff bei 742 mm und 22°.

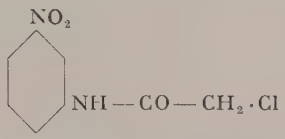
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3N_4$

$C = 58{,}74\%$ $H = 4{,}89\%$ $N = 19{,}58\%$

Gef. $C = 59{,}00\%$ $H = 4{,}99\%$ $N = 19{,}74\%$

Versuche mannigfaltigster Art, obige Verbindung zu acetylieren, schlagen fehl. Das Produkt ist stets eine harzige Masse, aus der nichts isoliert werden kann.

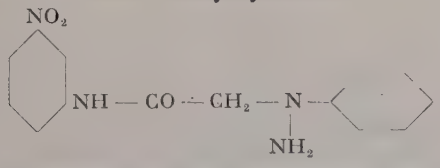
Darstellung von 1-Chloracetylamido-3-nitrobenzol.



Technisches 1,3-Nitranilin wird mehrmals aus Wasser unter Tierkohlezusatz umkristallisiert.

100 gr 1,3-Nitranilin werden in trockenem Aether gelöst, 60 gr Pyridin zugefügt, worauf unter Kühlung und Schütteln eine ätherische Lösung von 80 gr Chloracetylchlorid eingetropft wird. Nach zwei Stunden Stehen wird der Aether abdestilliert und das zurückbleibende Oel mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, wobei es erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man gelbe Platten vom F. P. 101—102°, unlöslich in Aether, Ligroin, schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol. Ausbeute 130 gr.

Kondensation von 1-Chloracetylamido-3-nitrobenzol mit Phenylhydrazin.



10 gr 1-Chloracetylamido-3-nitrobenzol werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 10,3 gr Phenylhy-

drazin gegeben und mit etwas Kupferbronze so lange im Erlenmeyerkolben mit Bunsenventil unter Stickstoffatmosphäre auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, bis der Alkohol verjagt ist. Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung der wenigen entstandenen Schmieren mit etwas Aether durchgeknetet, der Aether abgegossen und die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt. Aus Alkohol umkristallisiert bildet der Phenylhydrazidokörper mikroskopische gelbe Nadeln vom F. P. 111°, sehr schwer löslich in Aether, Ligroin, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Mutterlauge liefert noch weitere Mengen des gleichen Körpers, ebenso der Aetherauszug nach längerer Zeit. Da der Körper Benzylidenverbindungen liefert, liegt er in der asymmetrischen Form vor.

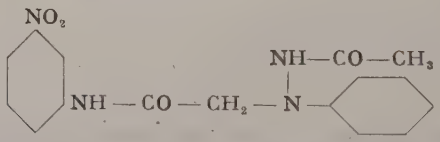
Analyse: 0. 1998 gr Substanz geben 0. 4310 gr C O und 0. 0898 gr H_2 O; 0. 2002 gr Substanz geben 36. 1 ccm Stickstoff bei 742 mm und 23°.

Berechnet für C_{14} H_{14} O_3 N_3

C = 58,74% H = 4,89% N = 19,58%

Gef. C = 58,84% H = 5,03% N = 19,73%

Acetylierung von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-3-nitrobenzol.



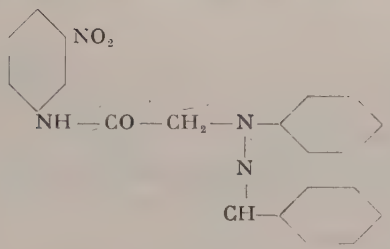
Asymmetrisches 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol wird in Eisessig gelöst, dazu ein Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gegeben und auf dem Wasserbad zwei Stunden erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Acetylproduktes kristallinisch ab, der Rest fällt aus der Mutterlauge auf Zusatz von Wasser als Oel, welches bald erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert schwach graugelb gefärbte seidenglänzende Nädelchen vom F. P.

219°, unlöslich in Aether, Benzin, Ligroin, schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid.

Analyse: 0. 2218 gr Substanz geben 33. 6 ccm Stickstoff bei 728 mm Druck und 14°.

Berechnet für $C_{16}\ H_{16}\ O_4\ N_4$ . . . . $N = 17{,}07\,\%$
Gefunden . . . . . $N = 16{,}98\,\%$

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-3-nitrobenzol mit Benzaldehyd.

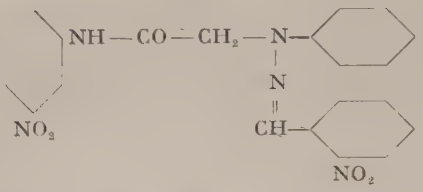


5 gr asym. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol werden in Alkohol gelöst und nach Zufügen von 2 gr Benzaldehyd auf dem Wasserbad zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Benzylidenverbindung scheidet sich als gelber Brei aus, welcher abgesogen und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds mit etwas Aether gewaschen wird. Aus viel Alkohol umkristallisiert bildet das 1- Benzylidenphenylhydrazidoacetylamido -3- nitrobenzol kleine kanariengelbe Nadeln vom F. P. 112°, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Ausbeute beinahe quantitativ.

Analyse: 0. 1834 gr Substanz geben 24. 6 ccm Stickstoff bei 734 mm und 19°.

Berechnet für $C_{21}\ H_{18}\ O_3\ N_4$ . . . . $N = 14{,}97\,\%$
Gefunden . . . . . $N = 14{,}81\,\%$

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-3-nitrobenzol mit 1,2-Nitrobenzaldehyd.

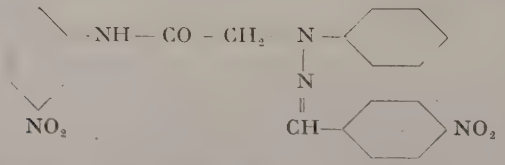


5 gr asym. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol werden in Alkohol gelöst, dazu wird eine alkoholische Lösung von 2. 7 gr 1,2-Nitrobenzaldehyd gegeben und das Ganze auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Sofort scheidet sich die gelbrote Nitrobenzylidenverbindung ab, welche aus Eisessig umkristallisiert wird. Kanariengelbe verfilzte Nädelchen vom F. P. 234°, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzin, Benzol, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

Analyse: 0. 1850 gr Substanz geben 28. 05 ccm Stickstoff bei 736 mm Druck und 19°.

Berechnet für $C_{21}\ H_{17}\ O_5\ N_5$ . . . . $N = 16{,}71\,\%$
Gefunden . . . . . $N = 16{,}79\,\%$

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-3-nitrobenzol mit 1,4-Nitrobenzaldehyd.



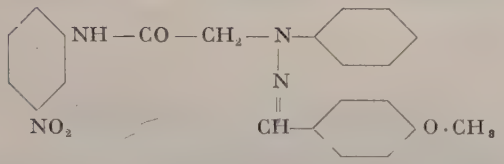
Zur Kondensation fügt man in eine alkoholische Lösung von 5 gr 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol eine alkoholische Lösung von 2. 7 gr 1,4-Nitrobenzaldehyd, worauf auf dem Wasserbad gelinde erwärmt wird. Sofort scheidet sich die Nitrobenzylidenverbindung als rotgelber Brei aus. Aus Eisessig umkristallisiert bildet das

1—1,4-Nitrobenzylidenphenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol rotgelbe Nadeln vom F. P. 231°, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

Analyse: 0. 2286 gr Substanz geben 33. 85 ccm Stickstoff bei 728 mm Druck und 18°.

Berechnet für C_{21} H_{17} O_5 N_5 . . . . . N = 16,71%
Gefunden . . . . . N = 16,80%

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol mit Anisaldehyd.

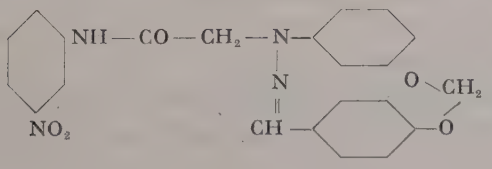


5 gr asym. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol werden in Alkohol gelöst, dazu 2. 4 gr Anisaldehyd gegeben und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine Stunde erhitzt. Die Benzylidenverbindung scheidet sich in gelben Nadeln aus, welche aus Alkohol umkristallisiert den F. P. 203° zeigen. Unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig.

Analyse: 0. 1990 gr Substanz geben 24. 55 ccm Stickstoff bei 738 mm Druck und 15°.

Berechnet für C_{22} H_{20} O_4 N_4 . . . . N = 13,86%
Gefunden . . . . . N = 13,96%

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol mit Piperonal.



Man erhitzt alkoholische Lösungen von 5 gr asymmetrischem 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol und 2. 7 gr Piperonal miteinander eine Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Das Kondensationsprodukt scheidet sich als gelber Brei aus. Dieser wird abgesogen und die Kristallmasse aus viel Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom F. P. 219°, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, Benzin, Benzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse: 0. 1878 gr Substanz geben 22. 85 ccm Stickstoff bei 730 mm Druck und 20°.

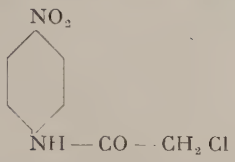
Berechnet für C_{22} H_{19} O_5 N_4 . . . . $N = 13{,}37\%$
Gefunden . . . . . $N = 13{,}29\%$

Reduktion des asymmetrischen 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzols.

5 gr asym. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-3-nitrobenzol werden in wenig Alkohol gelöst und in eine Lösung von 5 gr Zinnchlorür und 5 gr rauchender Salzsäure, der etwas metallisches Zinn beigegeben ist, eingetropft. Die auftretende Erwärmung wird gemildert durch Eiskühlung. Nach beendigter Reaktion wird der Alkohol auf dem Wasserbad in einer Schale verdampft und in die erkaltete syrupdicke Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet, worauf ein Zinndoppelsalz ausfällt. Dieses wird abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung des salzsauren Amius wird eingedampft, bis sich Kristalle abscheiden. Aus dem salzsauren Salz wird die Base durch Natriumsulfit gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Der F. P. 63° zeigt, dass 1,3-Phenylendiamin entstanden ist. Die Mutterlauge enthält Anilin, welches durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen wird.

Bei der Reduktion ist demnach der Phenylhydrazidokörper in seine Komponenten aufgespalten worden.

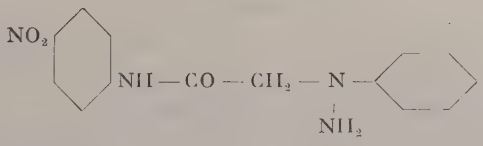
Darstellung des 1-Chloracetylamido-4-nitrobenzols.



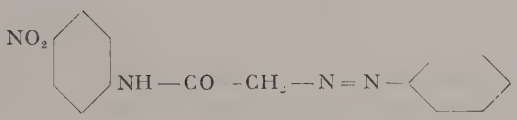
Technisches 1,4-Nitranilin wird aus Alkohol umkristallisiert.

50 gr 1,4-Nitranilin werden in trockenem Aether gelöst (Aether kann nicht ersetzt werden durch Benzol etc.), dazu 30 gr Pyridin gegeben und unter Kühlung eine Lösung von 40 gr Chloracetylchlorid in Aether zugetropft. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelbes Oel ab; der Aether wird abgegossen und das Oel mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, wobei es erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert bildet das 1-Chloracetylamido-4-nitrobenzol hellgelbe harte Prismen vom F. P. 180°. Ausbeute 46 gr.

Kondensation von 1-Chloracetylamido-4-nitrobenzol mit Phenylhydrazin.



und



10 gr 1-Chloracetylamido-4-nitrobenzol werden in 30 ccm absolutem Alkohol suspendiert, dazu 10 gr Phenylhydrazin und etwas Kupferbronze gegeben und im Stickstoffstrom am Rückflusskühler mit Bunsenventil zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das 1-Chloracetylamido-4-nitrobenzol, das allein in dieser Menge Alkohol

nicht löslich wäre, löst sich allmählich. Nach der ersten halben Stunde scheiden sich Kristalle von salzsaurem Phenylhydrazin aus. Erkaltet wird mit Wasser gefällt, abgesaugt und der Rückstand mit schwach salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt. (Zu viel Salzsäure bildet salzsauren Phenylhydrazidokörper, der zwar durch viel Wasser wieder hydrolytisch gespalten wird.) Die gelbe Kristallmasse wird mit 50 ccm Alkohol ausgekocht, der Rest mit nochmals 50 ccm Alkohol vollständig gelöst. Aus der ersten Lösung scheiden sich lange gelbe seidenglänzende Nadeln aus, welche aus Alkohol umkristallisiert den F. P. 167° zeigen. Sie sind sehr schwer löslich in Aether, Ligroin, leicht löslich in Alkohol. Da der Körper Benzylidenverbindungen gibt, stellt er das *asymmetrische* Kondensationsprodukt dar. Ausbeute 85%.

Analyse: 0. 2132 gr Substanz geben 0. 4596 gr $C\ O_2$ und 0. 0912 gr $H_2\ O$; 0. 1943 gr Substanz geben 34. 15 ccm N bei 734 mm und 19°.

Berechnet für $C_{14}\ H_{14}\ O_3\ N_4$

$C = 58{,}74\%$ $H = 4{,}89\%$ $N = 19{,}58\%$

Gef. $C = 58{,}82\%$ $H = 4{,}78\%$ $N = 19{,}40\%$

Die zweite Lösung scheidet beim Erkalten erst dieselben gelben Kristalle ab, nach einiger Zeit jedoch erscheinen dunklere, worauf abfiltriert wird. Die Lösung scheidet nun beim Verdunsten rote Nadeln aus. Diese werden gereinigt, indem man sie in wenig heissem Alkohol löst, so dass sie sich beim Erkalten ausscheiden würden. Die noch heisse Lösung wird in das dreifache Volumen Aether gegossen, wonach nach Verdunsten des letztern die roten Kristalle sich abscheiden. Wiederholt man diese Operation noch 3—4 Mal, so erhält man zuletzt einen Körper vom konstanten F. P. 207°; er bildet rote blau schimmernde harte Nadeln, oft zu Büscheln vereinigt, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzin, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Er gibt keine Benzylidenverbindungen, kein Acetylderivat und ist anzuneh-

men als der *symmetrische Phenylhydrazidokörper*, der sich *oxydiert* hat *zum Azokörper*. Ausbeute etwa 1%.

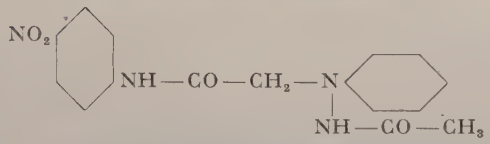
Analyse: 0. 2314 gr Substanz geben 0. 5032 gr $C\ O_2$ und 0. 0916 gr $H_2\ O$; 0. 1938 gr Substanz geben 35. 1 ccm N bei 731 mm und 21°.

Berechnet für $C_{14}\ H_{12}\ O_3\ N_4$

$C = 59{,}15\%$ $H = 4{,}21\%$ $N = 19{,}72\%$

Gef. $C = 59{,}32\%$ $H = 4{,}43\%$ $N = 19{,}74\%$

Acetylierung von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-4-nitrobenzol.



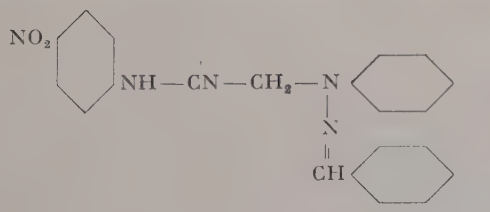
Asymm. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-nitrobenzol wird mit Essigsäureauhydrid versetzt, worauf unter Erwärmung Acetylierung erfolgt. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel aus, welches bei Eiskühlung erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert bildet das Produkt schwach graugelb gefärbte seidenglänzende Nädelchen vom F. P. 218°, unlöslich in Aether, Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid.

Analyse: 0. 1994 gr Substanz geben 30. 75 ccm Stickstoff bei 728 mm Druck und 16°.

Berechnet für $C_{16}\ H_{16}\ O_4\ N_4$ . . . . $N = 17{,}07\%$

Gefunden . . . . . $N = 17{,}13\%$

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-4-nitrobenzol mit Benzaldehyd.

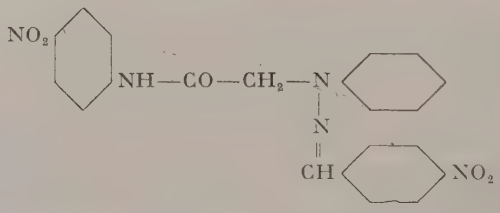


5 gr asymm. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-nitrobenzol werden in Alkohol gelöst, dazu 2 gr Benzaldehyd gegeben und auf dem Wasserbad eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Benzylidenverbindung scheidet sich als gelber Brei ab, welcher abgesogen und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds mit etwas Aether gewaschen wird. Aus Alkohol umkristallisiert bildet der Körper gelbe Nadeln vom F. P. 202°, unlöslich in Aether, Ligroin, löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse: 0. 2106 gr Substanz geben 29. 35 ccm Stickstoff bei 736 mm Druck und 23°.

Berechnet für $C_{21}\ H_{18}\ O_3\ N_4$ . . . . $N = 14{,}97\,\%$
Gefunden . . . . . $N = 15{,}12\,\%$

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-nitrobenzol mit 1,4-Nitrobenzaldehyd.

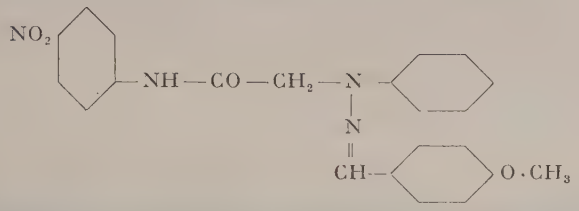


Eine alkoholische Lösung von 5 gr asym. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-nitrobenzol wird vermischt mit einer alkoholischen Lösung von 2. 7 gr 1,4-Nitrobenzaldehyd und auf dem Wasserbad erwärmt. Sofort fällt die Nitrobenzylidenverbindung als rotgelber Brei aus, welcher abgesaugt und mit wenig Alkohol und Aether nachgewaschen wird. Aus Eisessig umkristallisiert bildet das 1—1,4-Nitrobenzylidenphenylhydrazidoacetylamido - 4 - nitrobenzol orangefarbige filzige Nädelchen vom F. P. 240°, unlöslich in Aether, Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

Analyse: 0. 1976 gr Substanz geben 29. 9 ccm Stickstoff bei 740 mm Druck und 23°.

Berechnet für $C_{21}\ H_{17}\ O_5\ N_5$ . . . . N = 16,71 %
Gefunden . . . . . N = 16,51 %

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-4-nitrobenzol mit Anisaldehyd.

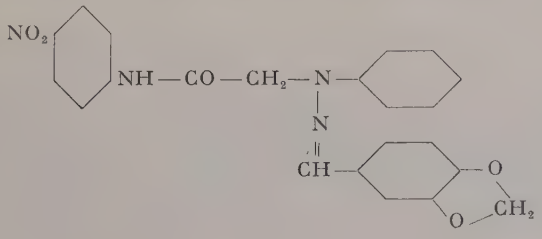


Eine alkoholische Lösung von 5 gr 1-Phenylhydrazido-acetylamido-4-nitrobenzol und 2. 4 gr Anisaldehyd wird auf dem Wasserbad eine Stunde erhitzt. Die Benzylidenverbindung scheidet sich als gelber Brei aus, welcher abgesogen wird. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man hellgelbe mikroskopische Nadeln vom F. P. 204°, unlöslich in Aether, Ligroin, löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse: 0. 1798 gr Substanz geben 22. 0 ccm Stickstoff bei 740 mm Druck und 13°.

Berechnet für $C_{22}\ H_{20}\ O_4\ N_4$ . . . . N = 13,86 %
Gefunden . . . . . N = 14,01 %

Kondensation von asymmetrischem 1-Phenylhydrazido-acetylamido-4-nitrobenzol mit Piperonal.



Man kondensiert durch Erhitzen auf dem Wasserbad einer alkoholischen Lösung von 5 gr asym. 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-nitrobenzol und 2. 7 gr Piperonal. Der entstandene hellgelbe Brei wird abgesogen und der Kristallkuchen aus viel Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe mikroskopische Nadeln vom F. P. 209°, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

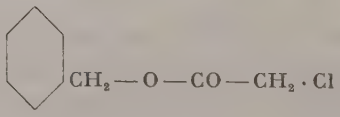
Analyse: 0. 2002 gr Substanz geben 24. 5 ccm Stickstoff bei 728 mm Druck und 17°.

Berechnet für $C_{22}\ H_{19}\ O_5\ N_4$ . . . . $N = 13{,}37\%$
Gefunden . . . . . $N = 13{,}55\%$

Reduktion des 1-Phenylazoacetylamido-4-nitrobenzols.

Phenylazoacetylamido-4-nitrobenzol wird in alkoholischer Lösung in eine Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure gegossen. Bei schwachem Erwärmen tritt Reduktion ein und die anfangs rotgelbe Farbe schlägt in eine hellgelbe um. Das Zinn wird mit überschüssiger Natronlauge gefällt und wieder gelöst, die Lösung ausgeäthert und der Aether verdampft; das zurückbleibende Oel identifiziert sich nach Geruch und Chlorkalkreaktion als Anilin. Der Azokörper ist demnach aufgespalten worden.

Kondensation von Chloracetylchlorid mit Benzylalkohol.



10 gr Benzylalkohol und 8 gr Pyridin werden in trokkenem Benzol gelöst. Dazu lässt man unter Kühlung eine Lösung von 10. 5 gr Chloracetylchlorid in Benzol tropfen. Nach beendigter Reaktion wird mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, die Benzolschicht mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und rektifiziert. Der reine Chlor-

acetylbenzylalkohol siedet bei 13 mm Druck zwischen 135. 5 und 136. 5° und stellt ein farbloses Oel von Hyazinthengeruch dar. Ausbeute 9 gr.

Analyse: 0. 2086 gr Substanz geben 0. 4490 gr C O_2 und 0. 0876 gr H_2O; 0. 1942 gr Substanz geben 0. 1514 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_9 H_9 O_2 Cl$

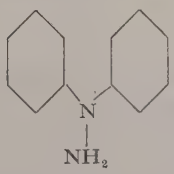
C = 58,54% H = 4,88% Cl = 19,24%

Gef. C = 58,70% H = 4,70% Cl = 19,28%

Kondensation von Chloracetylbenzylalkohol mit Phenylhydrazin.

10 gr Chloracetylbenzylalkohol werden in absolutem Alkohol gelöst, etwas Kupferbronze zugegeben und mit 14 gr Phenylhydrazin zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Salzsaures Phenylhydrazin scheidet sich aus. Die Reaktionsmasse wird mit Aether versetzt, mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, sodann der Aether verdunstet. Es scheidet sich ein rotgelbes Oel ab, das nicht zur Kristallisation gebracht, auch nicht destilliert werden konnte. Diese Versuche wurden deshalb nicht weiter fortgesetzt.

Darstellung von asymmetrischem Diphenylhydrazin.[1])



In eine gut gekühlte Lösung von 40 gr technischem Diphenylamin in 200 gr Alkohol und 30 gr Salzsäure (Spez. Gew. 1,19) wird unter Rühren eine konzentrierte wässerige

[1]) A. 190,174.

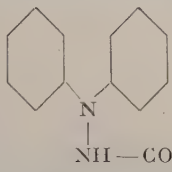
Lösung von 35 gr Natriumnitrit eingetropft. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs dunkelgrün, gegen Ende braun und scheidet neben Kochsalz reichlich das Nitrosamin aus. Durch Zusatz von Wasser wird alles Nitrosamin gefällt. Durch Abfiltrieren und Auswaschen mit kleinen Mengen von Alkohol erhält man eine hellgelbe Kristallmasse, welche zur Entfernung von Kochsalz mit Wasser gewaschen wird. Das Produkt wird aus Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 85—90%.

Zur Reduktion des Nitrosamins wird dieses in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, mit überschüssigem Zinkstaub versetzt und langsam unter Kühlung Eisessig zugetropft. Die Reaktion ist beendet, wenn auf Zusatz von Eisessig keine merkbare Erwärmung mehr eintritt und eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr die dem Nitrosamin eigene grünblaue Färbung zeigt. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert, auf ¼ ihres Volumens eingedampft, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und unter Umrühren mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Diphenylhydrazin in feinen blau gefärbten Nadeln ab. Das Salz ist aber stark durch das gleichzeitig entstehende Diphenylamin verunreinigt und wird durch Umkristallisieren aus sehr verdünnter Salzsäure gereinigt, wobei das Diphenylamin als Oel zurückbleibt. Aus dem Filtrat wird die Hydrazinbase durch konzentrierte Salzsäure wieder gefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren auf diese Weise erhält man schliesslich ein diphenylaminfreies Produkt. Das salzsaure Salz wird mit Natronlauge versetzt, das Diphenylhydrazin mit Aether aufgenommen, die Aetherlösung mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und rektifiziert.

Im Vaccuum geht bei 13 mm Druck das reine Diphenylhydrazin als farbloses Oel bei 188 über und erstarrt in der Vorlage zu einer schwach rotviolett gefärbten Kristall-

masse. Aus Ligroin umkristallisiert erhält man ebenso gefärbte Platten vom F. P. 34,5°, die sich an der Luft unter Zersetzung dunkler färben.

Kondensation von Chloracetylchlorid mit asymmetrischem Diphenylhydrazin.



10 gr Diphenylhydrazin werden in absolutem Aether gelöst, 4. 5 gr Pyridin zugegeben und dazu unter Kühlung eine ätherische Lösung von 7 gr Chloracetylchlorid getropft. Nach beendigter Reaktion wird der Aether vom gebildeten Oel abdestilliert, das Oel mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, wobei es erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert feine weisse Nadeln vom F. P. 163°, unlöslich in Wasser, Aether, löslich in Alkohol.

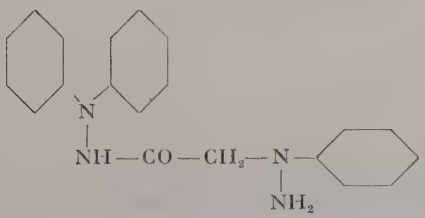
Analyse: 0. 1636 gr Substanz geben 15. 40 ccm N bei 740 mm und 17°; 0. 1904 gr Substanz geben 0. 1040 gr Ag Cl

Berechnet für C_{14} H_{13} O N_2 Cl

N = 10,75 % Cl = 13,63 %

Gef. N = 10,58 % Cl = 13,50 %

Kondensation von asymmetrischem Chloracetyldiphenylhydrazin mit Phenylhydrazin.



10 gr Chloracetyldiphenylhydrazin werden in wenig trockenem Benzol gelöst, 9 gr Phenylhydrazin und etwas Kupferbronze zugegeben und im Erlenmeyerkolben mit Bunsenventil auf dem Wasserbad solange erhitzt, bis der grösste Teil des Benzol abdestilliert ist. Nach dem Erkalten wird mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt, worauf ein dicker hellgelber Brei ausfällt, der längere Zeit mit viel salzsäurehaltigem Wasser, dem zur Entfernung der Schmieren einige Kubikcentimeter Aether beigegeben sind, geschüttelt wird. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man mikroskopische hellgraue Nadeln, die bei 125° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, löslich in Benzol und Alkohol. Da er mit Aldehyden quantitativ Benzylidenverbindungen gibt, so liegt er in der asymmetrischen Form vor. Nach kurzer Zeit zersetzt er sich.

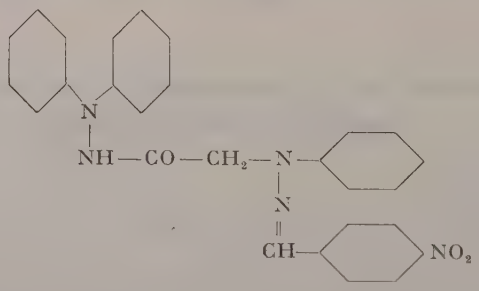
Analyse: 0. 2202 gr Substanz geben 0. 5824 gr $C\ O_2$ und 0. 1202 gr $H_2\ O$; 0. 2054 gr Substanz geben 31. 25 ccm Stickstoff bei 736 mm Druck und 17°.

Berechnet für $C_{20}\ H_{20}\ O\ N_4$

$C = 72{,}29\%$ $H = 6{,}02\%$ $N = 16{,}87\%$

Gef. $C = 72{,}13\%$ $H = 6{,}11\%$ $N = 17{,}00\%$

Kondensation von asymmetrischem Phenylhydrazidoacetyldiphenylhydrazin mit 1,4-Nitrobenzaldehyd.



Alkoholische Lösungen von 5 gr asym. Phenylhydrazidoacetyldiphenylhydrazin und 2. 3 gr 1,4-Nitroben-

zaldehyd werden auf dem Wasserbad erhitzt. Sofort scheidet sich ein orangeroter Körper aus. Aus viel Alkohol umkristallisiert erhält man gelbe Nädelchen vom F. P. 236°, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzin, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Nach einiger Zeit zersetzt sich aus diese Verbindung.

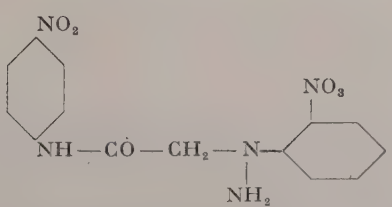
Analyse: 0. 1764 gr Substanz geben 24. 6 ccm Stickstoff bei 738 mm und 22°.

Berechnet für C_{27} H_{23} O_3 N_5 . . . . N = 15,05%
Gefunden . . . . . N = 15,25%

Acetylierung von asymmetrischem Phenylhydrazido-acetyldiphenylhydrazin.

Asym. Phenylhydrazidoacetyldiphenylhydrazin wird in Eisessig gelöst, dazu ein Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gegeben und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbt sich violettrot. Unter Eiskühlung wird sie mit Soda alkalisch gemacht, worauf sich eine rotschwarze schmierige Masse abscheidet, aus der keine Kristalle isoliert werden können. Aenderungen der Versuchsbedingungen führen ebenfalls zu keinem Ziel.

Kondensation von 1-Chloracetylamido-4-nitrobenzol mit 1,2-Nitrophenylhydrazin.



10 gr 1-Chloracetylamido-4-nitrobenzol werden in absolutem Alkohol gelöst, etwas Kupferbronze und 13 gr 1,2-Nitrophenylhydrazin zugegeben und auf dem Wasser-

bad zwei Stunden in einer Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird mit viel Wasser, dem etwas Aether beigefügt ist, gewaschen und die rote Kristallmasse aus Alkohol umkristallisiert. Rote glänzende kleine Nadeln vom F. P. 188°, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Eisessig.

Analyse: 0. 2088 gr Substanz geben 0. 3894 gr CO_2 und 0. 0780 gr H_2O; 0. 2016 gr Substanz geben 39. 3 ccm N bei 742 mm und 23°.

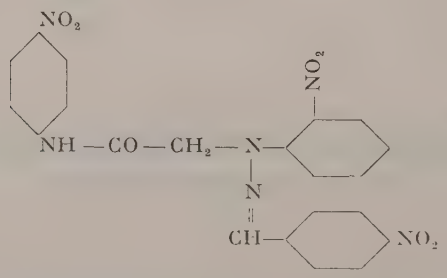
Berechnet für $C_{14}H_{13}O_5N_5$

C = 50,76 % H = 3,93 % N = 21,15 %

Gef. C = 50,86 % H = 4,18 % N = 21,33 %

Da das Produkt Benzylidenverbindungen fast quantitativ gibt, liegt es in der asym. Form vor.

Kondensation von asymmetrischem 1-1,2-Nitrophenylhydrazidoacetylamido-4-nitrobenzol mit 1,4-Nitrobenzaldehyd.



Kurze Erwärmung auf dem Wasserbad von 5 gr 1–1,2-Nitrophenylhydrazidoacetylamido-4-nitrobenzol und 2. 3 gr 1,4-Nitrobenzaldehyd in Alkohol genügt. Sofort scheidet sich das 1—1,4-Nitrobenzyliden-1,2-nitrophenylhydrazidoacetylamido-4-nitrobenzol in Form eines dicken roten Kristallbreies aus. Aus Eisessig umkristallisiert erhält man rote schillernde Nädelchen vom F. P. 222°,

unlöslich in Aether, Ligroin, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

Analyse: 0. 2170 gr Substanz geben 35. 7 ccm Stickstoff bei 740 mm und 19°.

Berechnet für C_{21} H_{16} O_7 N_6 . . . . N = 18,10 %
Gefunden . . . . . N = 18,31 %

Zusammenstellung der Resultate.

1. Neue Reindarstellung von Acenaphtenchinon.
2. Neue Darstellung von Acenaphtenon. Destillation im Vaccuum. S. P. 176—178$^{0}_{12\ mm}$
3. Die grüne Farbe von Acenaphtenon in konz. $H_2\,S\,O_4$ rührt von der gebildeten Biacenaphtylidenonmonosulfosäure her.
4. Acenaphtenon bildet mit Amylnitrit und Salzsäure das Nitrosoacenaphtenon. F. P. 220°.
5. Nitrosoacenaphtenon lässt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren. F. P. des salzs. Salzes 170°.
6. Chloracetylchlorid kondensiert sich mit Anthranilsäuremethylester zum 1-Chloracetylamido-2-benzoësäuremethylester F. P. 92°.
7. 1- Chloracetylamido-2-benzoësäuremethylester bildet mit Phenylhydrazin ausschliesslich symmetrisches Derivat vom F. P. 125°.
8. Chloracetylchlorid kondensiert sich mit 1,3-Amidobenzoësäureäthylester. F. P. 75—76°.
9. 1-Chloracetylamido-3-benzoësäureäthylester liefert mit Phenylhydrazin ausschliesslich symmetrisches Derivat vom F. P. 151°.
10. Chloracetylchlorid mit 1,4-Amidobenzoësäureäthylester gibt 1-Chloracetylamido-4-benzoësäureäthylester. F. P. 123°.
11. 1- Chloracetylamido-4-benzoësäureäthylester verbindet sich mit Phenylhydrazin zu 40% symmetr. und 60% asym. Derivat; sym. Derivat F. P. 124°, asym. Derivat F. P. 192°.

12. Das symmetrische Derivat bildet einen Diacetylkörper. F. P. 153°.
13. Das asymmetrische Derivat bildet einen Monoacetylkörper. F. P. 204°.
14. Kondensiert man das asym. Derivat mit Benzaldehyd, so erhält man die Benzalverbindung. F. P. 182°.
15. Mit 1,4-Nitrobenzaldehyd Körper vom F. P. 210°.
16. Mit Piperonal Körper vom F. P. 160°.
17. Indirekte Darstellung des asymmetrischen 1-Phenylhydrazidoacetylamido-4-benzoësäureäthylesters durch Kondensation von 1-Chloracetylamido-4-benzoësäureäthylester mit Anilin. Anilidokörper F. P. 163°.
18. Anilidokörper acetyliert F. P. 144°.
19. Anilidokörper nitrosiert. F. P. 159°.
20. Das Nitrosoderivat reduziert gibt denselben Phenylhydrazidokörper vom F. P. 192°.
21. Kondensiert man 1-Chloracetylamido-2-nitrobenzol mit Phenylhydrazin, so erhält man nur symmetrisches Derivat vom F. P. 116°.
22. 1-Chloracetylamido-3-nitrobenzol und Phenylhydrazin geben ausschliesslich asymmetrischen Phenylhydrazidokörper vom F. P. 111°.
23. Acetyliert gibt dieser das Monoacetylprodukt vom F. P. 219°.
24. Mit Benzaldehyd gibt das Hydrazid die Benzalverbindung vom F. P. 212°.
25. Mit 1,2-Nitrobenzaldehyd die entsprechende Nitrobenzalverbindung vom F. P. 234°.
26. Mit 1,4-Nitrobenzaldehyd Körper vom F. P. 231°.
27. Mit Anisaldehyd Körper vom F. P. 203°.
28. Mit Piperonal Körper vom F. P. 219°.
29. Kondensiert man 1-Chloracetylamido-4-nitrobenzol mit Phenylhydrazin, so erhält man 85% asymmetrisches Derivat und 1% symmetrisches Derivat in Form des Azokörpers.
30. Das Asymmetrische acetyliert gibt einen Monoacetylkörper vom F. P. 218°.

31. Das Asymmetrische mit Benzaldehyd gibt die Benzalverbindung vom F. P. 202°.
32. Mit Nitrobenzaldehyd Körper vom F. P. 240°.
33. Mit Anisaldehyd Körper vom F. P. 204°.
34. Mit Piperonal Körper vom F. P. 209°.
35. Chloracetylchlorid und Benzylalkohol liefern den Chloracetylbenzylalkohol. S. P. 135.5—136.5°$_{13\ mm}$
36. Chloracetylchlorid und a-Diphenylhydrazin kondensieren sich zum a-Chloracetyldiphenylhydrazin vom F. P. 163°.
37. Dieses wiederum gibt mit Phenylhydrazin ausschliesslich asym. a-Phenylhydrazidodiphenylhydrazin. F. P. 125°.
38. Dieses asym. Derivat liefert mit 1,4-Nitrobenzaldehyd die Benzalverbindung von F. P. 236°.
39. Kondensiert man 1-Chloracetylamido-4-nitrobenzol mit 1,2-Nitrophenylhydrazin, so erhält man ausschliesslich asymmetrisches Produkt. F. P. 188°.
40. Dieses Letztere gibt mit 1,4-Nitrobenzaldehyd Körper vom F. P. 222°.

VITA.

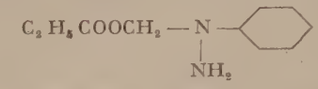
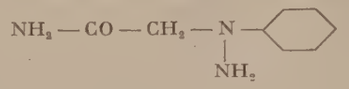
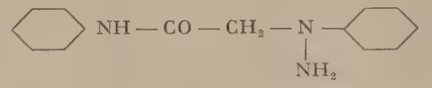
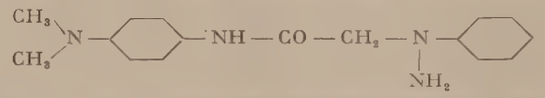
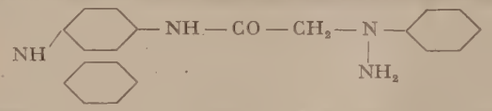
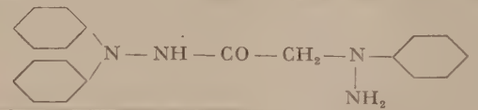
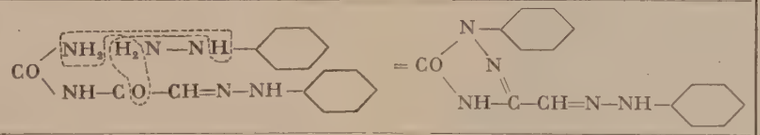
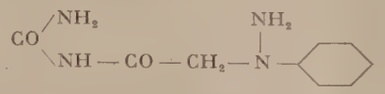
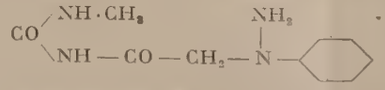
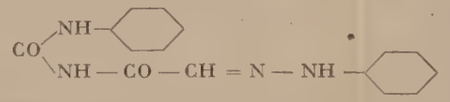
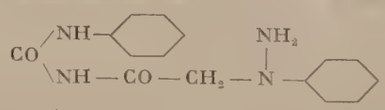
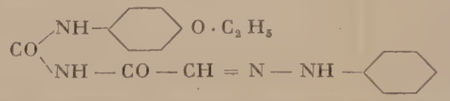
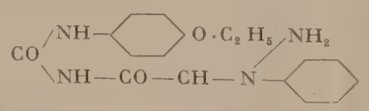
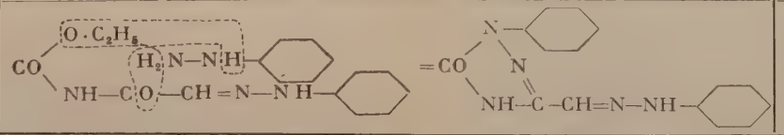
Ich, Georg Paul Ostertag, wurde geboren zu Basel am 27. März 1888 als Sohn des Kaufmanns Georg Ostertag † und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Frech †. Ich besuchte die Primarschule, hierauf die Untere und die Obere Realschule meiner Vaterstadt und erwarb im Herbst 1906 an letzterer das Zeugnis der Reife. Im Wintersemester 1906/07 liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren und widmete mich dem Studium der Chemie. Im Sommersemester 1909 bestand ich hier das anorganische Verbandsexamen, im Sommersemester 1910 war ich in Freiburg i./Br. immatrikuliert, im folgenden Semester wieder in Basel und bestand das organische Verbandsexamen. Ostern 1911 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rupe die Abfassung dieser Arbeit. Sie wurde Weihnachten 1915 abgeschlossen.

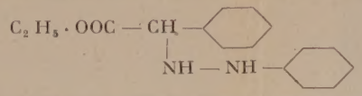
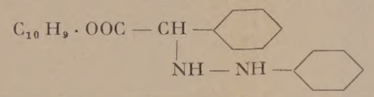
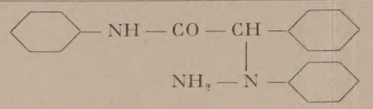
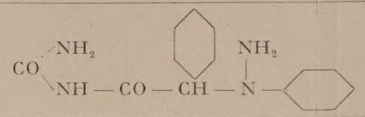
Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Proff.:

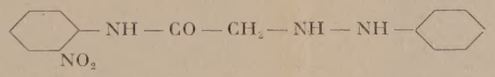
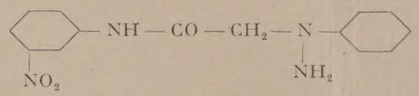
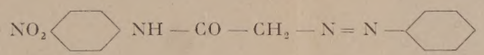
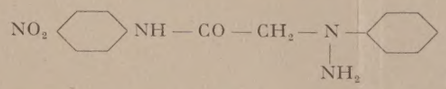
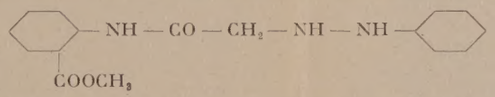
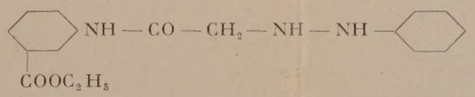
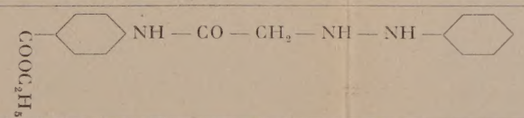
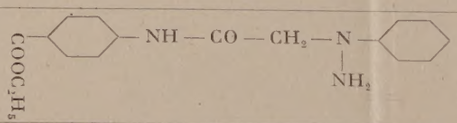
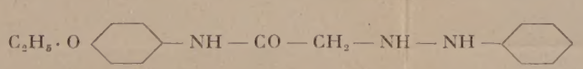
In Basel: Rupe, Fichter, Hagenbach, Schmidt.
In Freiburg i./Br.: Gattermann.

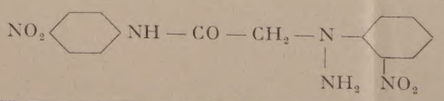
Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Tabellen der Kondensationen von Chloressigsäurederivaten mit Phenylhydrazin.

	symmetrischer Phenylhydrazidokörper in Form von:	asymm. Phenylhydrazidokörper in Form von:	Literatur:
Aethylester			Reissert u. Kayser B. 24,519 Busch A. 301,55
Amid			Rupe, Heberlein u. Roesler C. 98,II,429. A. 301,69
Anilid			Rupe u. Heberlein A. 301,58
Dimethylparaphenylendiamin			Rupe u. Vsetêka A. 301,75
p-Amidodiphenylamin			Rupe u. Batik, Inaug.-Diss. Basel 1904.
as-Diphenylhydrazin.			vorliegende Arbeit
Harnstoff			G. Frerichs u. H. Beckurts C. 99,II.422.
Methylharnstoff	ging verloren C. 99, II. 422.		G. Frerichs u. H. Beckurts C. 99,II.422.
Phenylharnstoff			G. Frerichs u. H. Beckurts C. 99,II.422.
p-Aethoxyphenylharnstoff			G. Frerichs u. H. Beckurts C. 99,II.422.
Aethylurethan.			G. Frerichs u. H. Beckurts C. 99,II.422.

	symmetrischer Phenzlhydrazidokörper in Form von:	asymm. Phenylhydrazidokörper in Form von:	Literatur:
Phenylbromessigsäure-äthylester			Rupe u. Pentmann Inaug.-Diss. Basel 1914
Phenylbromessigsäure-menthylester			Rupe u. Pentmann Inaug.-Diss. Basel 1914
Phenylbromacetanilid			Rupe u. Pentmann Inaug.-Diss. Basel 1914
Phenylbromacetylharnstoff			Rupe u. Pentmann Inaug.-Diss. Basel 1914

o-Nitranilin			vorliegende Arbeit
m-Nitranilin			vorliegende Arbeit
p-Nitranilin			vorliegende Arbeit
o-Amidobenzoësäure-methylester			vorliegende Arbeit
m-Amidobenzoësäure-äthylester			vorliegende Arbeit
p-Amidobenzoësäure-äthylester			vorliegende Arbeit
p-Amidophenol			vorliegende Arbeit

p-Nitranilin			vorliegende Arbeit